

Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse.

ANLEITUNG

zur

qualitativen und quantitativen

ZOOCHEMISCHEN ANALYSE

enthaltend

die Lehre von den Eigenschaften und der Ermittelung der im Thierreiche vorkommenden chemischen Verbindungen und ihrer wichtigeren Zersetzungsproducte, sowie systematisches Verfahren zur chemischen Untersuchung thierischer Untersuchungsobjecte

für

Physiologen, Aerzte, Pharmaceuten und Chemiker

bearbeitet

von

E. von Gorup-Besanez,

der gesammten Heilkunde Doctor, ausserordentl. Professor der Chemie an der Universität Erlangen.

Zweite vollständig umgearbeitete und vielfach vermehrte Auflage.

Mit 32 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Nürnberg,

Verlag von Johann Leonhard Schrag.

1854.

Den Herren

Justus von Liebig und Friedrich Wöhler

in

innigster Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorrede

zur ersten Auflage.

Die Chemie hat längst aufgehört, zu jenen Wissenschaften zu gehören, die in vornehmer Allgemeinheit sich von dem practischen Leben nnd seinen Interessen abgränzen, und ihr mächtiger Einfluss auf Künste, Gewerbe und Ackerbau wird täglich beinahe gesteigert durch die auf ihrem Gebiete gewonnenen reichen Erfahrungen. Der rationelle Landwirth, Künstler und Handwerker beschränkt sich überdiess nicht mehr darauf, die Chemie als eine kräftige Stütze anzuerkennen, sondern beginnt sich bereits vielfach derselben wirklich zu bedienen, und die chemischen Laboratorien, lange Zeit nur wenigen Eingeweihten zugänglich, haben sich mit zahlreichen Jüngern gefüllt, die sich mit den practischen Methoden chemischer Forschung vertraut machen wollen.

Nicht minder anerkannt ist der Einfluss der Chemie auf die Medicin im Allgemeinen, und insbesondere auf Physiologie und Pathologie. Ohne die raschen und wichtigen Fortschritte der organischen Chemie, ohne die Vertrautheit mit selber von Seite derjenigen, die die Physiologie zu fördern sich berufen fühlen, bestünden so manche Kapitel der Physiologie nur dem Namen nach, — und wenn sich auch nicht alle Erwartungen und Hoffnungen, welche man von der Einwirkung der Chemie auf Pathologie und Semiotik hegte, erfüllten, so steht es doch fest, dass auch die beiden letzterwähnten Doctrinen von der Chemie bereits vielfach

Nutzen gezogen, und dass der auf der Höhe der Wissenschaft stehende Kliniker und Arzt ihre Unterstützung in zahlreichen Fällen nicht mehr entbehren wollen wird.

Während aber nun dem Bedürfniss nach practisch gehaltenen Anleitungen zur chemischen Analyse in Bezug auf anorganische Chemie und ihre Anwendung auf Pharmacie, Künste, Gewerbe und Ackerbau längst entsprochen ist, — wir erinnern nur an die trefflichen und allgemein verbreiteten Werke von R. Fresenius, — fehlt eine fassliche, succincte, und zugleich möglichst vollständige Anleitung zu zoochemischen Untersuchungen noch gänzlich. Der mit solchen Untersuchungen beschäftigte Physiolog und Arzt ist daher genöthigt, die Anleitung aus dem mündlichen Vortrage des Lehrers, oder aus zahlreichen mehr oder minder voluminösen Werken und Journalen zu schöpfen, die, abgesehen von der Unbequemlichkeit, nicht jedem gerade zugänglich sind.

Ueber die dem vorliegenden Buche zu Grunde liegende Idee mich zu rechtfertigen, glaube ich daher um so weniger nöthig zu haben, als ich in meiner mehrjährigen Stellung als Lehrer der organischen Chemie bereits vielfach Gelegenheit hatte, das erwähnte Bedürfniss recht lebhaft zu empfinden und die Schwierigkeiten kennen zu lernen, welche sich dem Anfänger in der zoochemischen Analyse entgegenstellen.

Das vorliegende Werk möge als Versuch betrachtet werden, in ähnlicher Weise, wie diess von R. Fresenius für die anorganische Analyse geschehen ist, eine practische, leichtfassliche und möglichst vollständige Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse zu geben, ein Versuch, von dem ich wünschte, dass seine Mängel nicht ausschliesslich den Kräften des Verfassers, sondern zum Theile wenigstens den in der Natur der Sache liegenden Schwierigkeiten zugeschrieben werden möchten, dessen Zweck aber vollkommen erreicht ist, wenn es ihm gelungen sein sollte, die vorhandene Lücke einigermassen

auszufüllen und dem vor Augen gehabten Ziele möglichst nahe zu kommen. Einige Worte werden den Standpunct erörtern, von welchem ich bei der Behandlung des Ganzen ausging.

Zunächst ist die Anleitung für den Gebrauch im Laboratorium bestimmt, zugleich war ich aber bestrebt, sie so einzurichten, dass sie auch zum Selbstunterricht für Jene dienen könne, die, mit den Principien chemischer Technik und mit der anorganischen Analyse bereits einigermassen vertraut, sich in der zoochemischen Analyse ohne Beihülfe eines Lehrers zu üben, durch die Verhältnisse genöthigt sind.

Nur in diesem Sinne will ich das auch auf dem Titel gebrauchte Wort „Selbstunterricht" verstanden wissen, und nur Derjenige wird aus dem vorliegenden Werkchen Nutzen und Belehrung schöpfen können, der mit den allgemeinen Grundsätzen der Chemie und mit den chemischen Operationen sich wenigstens bis auf einen gewissen Punct vertraut gemacht hat, dem mit andern Worten das chemische Laboratorium kein unentdecktes Land ist.

Kenntnisse in der anorganischen und organischen Chemie sind daher in meiner Anleitung überall vorausgesetzt, und ich gehöre ganz entschieden zu Jenen, die in dem hie und da in Aufnahme gekommenen Usus, in einem fünf- bis sechswöchentlichen Cursus vollkommene Neulinge in der Chemie zu qualitativen und quantitativen zoochemischen Untersuchungen abzurichten, nicht allein etwas ganz Unfruchtbares, sondern auch etwas positiv Schädliches sehen, nach dem alten Grundsatze: Halbwissen ist schlechter wie Nichtwissen.

Bei der Anordnung der einzelnen Abschnitte habe ich so sehr wie möglich die von Fresenius in seinen mehrerwähnten Werken befolgte Eintheilung adoptirt; einige Kenntnisse jedoch der anorganischen Analyse voraussetzend, musste ich consequenter Weise mehrfach auf die oben genannten Werke der nöthigen Kürze wegen verweisen. Aus diesem Grunde ist die Lehre

von den Operationen, Reagentien und Geräthschaften nur insoferne abgehandelt, als sie von der anorganischen Analyse Abweichendes darbietet. Der Abschnitt von dem Verhalten der Verbindungen gegen Reagentien musste dagegen erweitert und Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindungen darin aufgenommen werden, da zu ihrer Erkennung die genaue Bekanntschaft mit ihren Eigenschaften im rein dargestellten Zustande in vielen Fällen unumgänglich nothwendig ist; da ferner ihre Ermittlung nicht selten im Zusammenhang mit Obigem auf ihrer Reindarstellung beruht, hat auch ihre Darstellung, wenn auch meist nur in kurzen Grundzügen, einen Platz gefunden.

Das Verfahren beim Nachweise der einzelnen Verbindungen wurde im Hinblick auf Jene, für welche das Buch eigentlich bestimmt ist, möglichst genau angegeben und dabei auf Handgriffe und Cautelen besondere Rücksicht genommen, indem mir meine Erfahrung gelehrt hat, dass in den Händen weniger Geübter die gewünschte Reaction häufig nur desshalb nicht eintritt, weil ihnen die nöthigen Handgriffe und Vorsichtsmassregeln nicht bekannt oder geläufig sind.

Von den Reactionen habe ich meist nur jene angegeben, die zur Characteristik etwas beitragen können. Die Zeit ist in der organischen Chemie hoffentlich vorüber, wo man einen Körper studirt zu haben glaubte, wenn man sämmtliche Bewohner seines Reagentienkastens darauf einwirken gelassen und dadurch eine Reihe von ihrer Natur nach meist unbekannten Niederschlägen erhalten hatte.

Den wichtigeren gekannten Zersetzungsvorgängen der Verbindungen wurde dagegen bei der täglich wachsenden Wichtigkeit derselben eine Stelle angewiesen.

Das Verhalten der im Thierreich vorkommenden anorganischen Verbindungen musste als bekannt vorausgesetzt werden, und es wurde auch der Methode ihrer Analyse nur im Allgemeinen

gedacht, da sie streng genommen bereits ausserhalb des Gebietes der zoochemischen Analyse fällt.

Die zweite Abtheilung des Werkes enthält eine Anleitung zur Analyse der wichtigeren Secrete, Excrete und Gewebe. Ich bin auch hier von dem Grundsatze ausgegangen, nur Das zu geben, was sich mir und Andern als das Zweckmässigste und Genaueste bewährte. Bei Nichtbeachtung dieses Princips hätte ich namentlich beim Blute die Zahl der analytischen Methoden um ein Ansehnliches vermehren können, wodurch aber das Buch ausschliesslich an Umfang gewonnen haben würde, während mein Bestreben von vorneherein dahin ging, seinem embonpoint möglichst entgegenzuwirken. Die Berechnung der quantitativen Analyse habe ich meist durch Beispiele erläutert, von der Erfahrung ausgehend, dass dadurch der Gang derselben für Anfänger am Deutlichsten wird. Die Veränderungen anzugeben, welche durch die verschiedenen pathologischen Zustände in der Zusammensetzung der verschiedenen Se- und Excrete bedingt werden, lag ganz ausser dem Zweck dieses Werkes; es ist diess Sache der Pathologie und Semiotik, und gehört ebenso gut in diese Doctrinen, wie die physicalisch-diagnostischen Zeichen der Respirationsorgane. Zur ungefähren Beurtheilung der normalen Zusammensetzungsverhältnisse habe ich diese in Beispielen angeführt. Auf die microscopische Analyse wurde allenthalben, wo es nöthig schien, verwiesen; eine Anleitung dazu zu geben, war bei dem diesem Werke gesteckten Ziel unmöglich.

Namen wurden nur da citirt, wo sich bestimmte Fragen daran knüpften, oder ich die Verantwortlichkeit der Angaben aus Mangel an eigener Erfahrung nicht übernehmen konnte. Dem Sachverständigen wird es aber nicht entgehen, dass ich die mir zugänglichen Quellen und Thatsachen mit möglichster Sorgfalt benützt habe.

Bei Weitem die meisten Methoden hatte ich selbst zu prüfen Gelegenheit, wo jedoch diess nicht der Fall war, habe ich aus

den verlässigsten Quellen geschöpft. In dieser Beziehung konnte ich grossen Nutzen aus Lehmann's Lehrbuch der physiologischen Chemie ziehen, von welch trefflichem Werke erst kürzlich der erste Band in zweiter Auflage erschienen ist.

So viel zur Erläuterung des Ziels, welches mir bei der Ausarbeitung des vorliegenden Werkes vor Augen schwebte; möchte es mir gelungen sein, ihm einigermassen nahe zu kommen, und möchte es dem Buche in seiner vorliegenden Gestalt gegönnt sein, der zoochemischen Analyse unter den Aerzten mehr Freunde zu erwerben.

Seiner vielfachen Mängel und Lücken bin ich mir vollkommen bewusst, und werde mit Dank Berichtigungen und wohlwollende Andeutungen von Seite Sachverständiger jederzeit entgegennehmen; in Anbetracht der in der Sache selbst liegenden Schwierigkeiten aber und meines redlichen Wollens, sehe ich einer nachsichtigen Beurtheilung dieses Versuches vertrauensvoll entgegen.

Erlangen im März 1850.

Vorrede
zur zweiten Auflage.

Indem ich die zweite Auflage meiner „Anleitung zur zoochemischen Analyse“ dem Publicum übergebe, thue ich es in der Hoffnung, dieselbe werde sich einer nicht minder günstigen Aufnahme erfreuen, als sie der ersten zu Theil wurde. In der That glaube ich aus dem raschen Absatze derselben und aus der wohlwollenden nachsichtigen Beurtheilung meines Versuchs von Seite competenter Richter den freudigen Schluss ziehen zu dürfen, dass mein Streben kein ganz vergebliches gewesen.

Ich habe mich bemüht, die nun vorliegende zweite Auflage des Beifalls, den die erste gefunden, würdiger zu machen, und zu diesem Behufe auf die Ausarbeitung derselben die grösste Sorgfalt verwendet. Die Andeutungen der Kritik habe ich, wie dem Kundigen nicht entgehen wird, überall da benützt, wo ich diess mit meiner Ueberzeugung vereinbaren konnte, und ich war bemüht, durch Aufnahme aller wesentlichen Bereicherungen der Wissenschaft seit dem Erscheinen der ersten Auflage, das Werk zu einem möglichst getreuen Spiegelbilde des Zustandes zu machen, welchen die Wissenschaft gegenwärtig darbietet. Wenn demungeachtet Mancher etwas vermissen sollte, und Mancher dagegen Einzelnes wegwünschte, so möge er bedenken, dass individuelle Anschauung Vieles mit verschiedenen Augen sieht.

Der Plan des Ganzen und die Eintheilung sind dieselben geblieben, da sie sich mir und andern als zweckmässig bewährten,

Inhaltsverzeichniss.

Einleitung.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile.

Die organischen im Thierreich vorkommenden, oder durch mannichfache Zersetzungsvorgänge aus thierischen Materien entstehenden Verbindungen sind theils quaternär, theils ternär, das heisst, sie lassen sich auf analytischem Wege in vier oder drei Grundstoffe zerlegen. Solche wohlcharacterisirte nach constanten stoechiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte organische Verbindungen sind *chemische Individuen.*

Die thierischen Materien aber, sowie sie den Thierorganismus zusammensetzen helfen, die thierischen Flüssigkeiten, Gewebe u. s. w. sind *Gemenge* mehrerer oder vieler solcher chemischer Individuen, d. h. wohlcharacterisirter organischer Verbindungen, die zum Theil wie in den thierischen Flüssigkeiten durch ein Lösungsmittel gelöst, oder in unlöslichem Zustande an und durch einander gelagert, in vielen Fällen jedoch keineswegs noch isolirt sind.

Stellt sich die chemische Analyse zur Aufgabe, die im Thierreich vorkommenden, oder aus diesem entstehenden organischen Verbindungen, d. h. die oben erwähnten chemischen Individuen in ihre Elemente oder Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel zu zerlegen, so heisst sie *organische Elementar-Analyse.* Die Ausführung derselben bleibt in allen Fällen dem Chemiker vom Fach überlassen, und wir glaubten sie in dieser Anleitung um so eher übergehen zu dürfen, als sie fast in allen Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie umständlich abgehandelt ist.

Sucht sie dagegen nur die in thierischen Materien vorhandenen chemischen Individuen von einander zu scheiden, und rein darzustellen, die elementare Zusammensetzung derselben unberührt lassend, oder als bekannt voraussetzend, so wird sie zur *organischen Analyse im engeren Sinne,* mit der wir uns zunächst beschäftigen wollen.

Sowohl die organisch-chemische Analyse im weiteren, wie die im engeren Sinne sind *qualitativ* oder *quantitativ*, je nachdem bei der Ausmittelung der Bestandtheile eines chemischen Indivi-

duums, oder eines Gemenges chemischer Individuen nur auf die *Natur* derselben, oder auch auf ihre *Menge* Rücksicht genommen wird.

Die qualitative organische Analyse hat zumeist die Aufgabe, auszumitteln, welche organische Verbindungen (chemische Individuen) in irgend einer Substanz, einem Gemenge enthalten sind, seltener wird sie da Anwendung finden, wo die Bestandtheile solcher Gemenge schon von vorneherein durch zahlreiche Beobachtungen genau gekannt sind. In solchen Fällen beschränkt sie sich auf die Beantwortung der Frage, ob in solchen bekannten Gemengen gewisse ungewöhnliche Bestandtheile enthalten sind oder nicht.

Die Aufgabe der quantitativen Analyse ist, die durch die qualitative Untersuchung bekannt gewordenen Bestandtheile in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen.

Die organisch-chemische Analyse thierischer Substanzen wird auch *zoochemische Analyse* genannt. Sowohl die qualitative, als auch die quantitative zoochemische Analyse setzt voraus, dass die in thierischen Materien vorkommenden oder aus diesen entstehenden chemischen Verbindungen in ihren Eigenschaften, ihrer elementaren Zusammensetzung, endlich in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien genau gekannt sind, weil ja gerade diese Momente es sind, welche uns in den Stand setzen, darüber zu entscheiden, ob eine durch die qualitative Analyse gefundene chemische Verbindung mit einer bereits bekannten identisch ist oder nicht, mit andern Worten: indem gerade diese Momente es sind, welche es möglich machen, die *Natur* der Bestandtheile einer thierischen Substanz auszumitteln; ohne genaue Kenntniss des Verhaltens der zoochemischen Verbindungen ist es ferner unmöglich, sie in die für die Gewichtsbestimmung geeignetste Form überzuführen.

Zuweilen sind Prüfung der Eigenschaften und des Verhaltens irgend einer durch die qualitative Untersuchung aufgefundenen organischen Verbindung zusammengenommen nicht genügend, die Identität derselben mit einer bekannten organischen Verbindung ausser Zweifel zu setzen. Hier ist in letzter Instanz die Elementaranalyse, d. h. die Ermittelung der quantitativen elementaren Zusammensetzung der fraglichen Verbindung Schiedsrichter. Dem systematischen Verfahren zur Analyse thierischer Substanzen muss daher Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten gegen Reagentien der in solchen Substanzen vorkommenden chemischen Individuen vorangeschickt werden.

Die Ausführung jeder chemischen Analyse setzt ferner Kenntniss der *chemischen Technik*, das ist, Kenntniss der bei der Ausführung in Anwendung kommenden *chemischen Operationen*, und eine gewisse Uebung im *Gebrauche der Reagentien* voraus.

Die Lehre von den Operationen, den Reagentien und den

chemischen Geräthschaften muss daher jener von dem Verhalten der Körper zu Reagentien ebenfalls vorangehen.

Die Chemie im Allgemeinen hat, wie jede Naturwissenschaft, zwei Seiten: eine *theoretische* und eine *practische*, letztere stützt sich unmittelbar auf erstere, indem ohne genaue Kenntniss der allgemeinen Grundsätze der Wissenschaft diese Grundsätze nicht practisch in Anwendung gebracht werden können. Wer daher das Gebiet der chemischen Analyse, eines Theils der practischen Chemie, betreten will, muss sich die allgemeinen Grundsätze der theoretischen Chemie bereits zu eigen gemacht haben.

Die organische Chemie, von welcher die Zoochemie einen Theil ausmacht, ist in ihrer ganzen Entwicklung auf die Grundsätze der allgemeinen, anorganischen Chemie gegründet, eine Beschäftigung mit ihr setzt die Bekanntschaft mit den Grundlehren der Chemie überhaupt voraus, und wer sich in der Ausführung zoochemischer Analysen üben will, muss in der Ausführung anorganischer Analysen wenigstens einigermassen geübt sein.

Eine Anleitung zur zoochemischen Analyse muss daher im Allgemeinen den oben angedeuteten Gang befolgen, das heisst: sie muss mit der Lehre von den chemischen Operationen, den Reagentien und chemischen Geräthschaften beginnen, dann zum Verhalten und zu den Eigenschaften der zoochemischen Verbindungen übergehen, und mit dem systematischen Verfahren zur Auffindung und Gewichtsbestimmung der einzelnen Bestandtheile thierischer Stoffe schliessen, sie muss aber auch, um unnöthige Breite zu vermeiden, Vieles aus der allgemeinen Chemie und der anorganischen Analyse als bekannt voraussetzen.

Die bei zoochemischen Analysen in Anwendung kommenden Operationen, sowie die Reagentien und Geräthschaften sind im Wesentlichen dieselben, wie sie bei der anorganischen Analyse in Gebrauch kommen, es soll daher von diesen Erfordernissen in dem vorliegenden Werke nur insoferne die Rede sein, als durch die Natur des Gegenstandes gewisse Modificationen und Vorsichtsmassregeln bedingt werden.

Eine vollständige Lehre von den chemischen Operationen, den chemischen Reagentien und den chemischen Geräthschaften ist in den beiden Werken von *Fresenius: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 8te Auflage. Braunschweig bei Vieweg — und Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 3te Auflage — ebendaselbst,* — enthalten. Diese beiden Werke sind allgemein verbreitet und müssen namentlich in den Händen jener vorausgesetzt werden, die sich mit analytisch-chemischen Arbeiten beschäftigen wollen. Auf sie wird auch im Verlaufe dieses Werkes mehrfach hingewiesen werden.

Die organische Chemie ist bekanntlich eine junge Wissenschaft, die erst in den letzten drei bis vier Decennien angefangen hat, eine gewisse Ausbildung zu erlangen, eine Ausbildung, die

zwar in den letzten Jahren Riesen-Fortschritte gemacht hat, aber immer noch, trotz bedeutenden Materials an Thatsachen, namentlich in Bezug auf Ordnung und Sichtung, hinter jener zurücksteht, deren sich die anorganische Chemie gegenwärtig erfreut.

Ganz besonders gilt das Gesagte von dem jüngsten Theile der organischen Chemie, jenem der uns hier zunächst beschäftigt: der *Zoochemie.*

Die dem Thierreich angehörenden chemischen Verbindungen sind zum Theil in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten noch sehr unvollkommen gekannt, bei sehr wenigen so characteristische Reactionen aufgefunden, wie wir sie in der anorganischen Analyse besitzen und endlich weiss man von vielen organischen im Thierreich vorkommenden Verbindungen noch nicht einmal mit Bestimmtheit, ob sie wirklich chemische Individuen oder Gemenge sind. Auch die Gewichtsbestimmung zoochemischer Verbindungen leidet aus den angegebenen Gründen an viel grösseren Unvollkommenheiten, wie die anorganische quantitative Analyse.

Es ist klar, dass die erwähnten Unvollkommenheiten und Lücken sich auf eine Anleitung zur zoochemischen Analyse auch erstrecken werden, und dass man von einer solchen nur annäherungsweise jene Abgeschlossenheit und Abrundung wird verlangen können, die man von einer Anleitung zur anorganischen Analyse zu fordern berechtigt ist.

Namentlich die Methoden zur quantitativen Analyse zusammengesetzter thierischer Stoffe sind weit entfernt von jener Vollkommenheit, die wir bei den Analysen anorganischer Materien antreffen, und es kann bei ihnen von einer absoluten Genauigkeit nicht, höchstens von einer relativen die Rede sein; aus diesem Grunde sind auch in der zweiten Abtheilung dieses Werkes nur jene Methoden angegeben, die sich durch die Erfahrung als solche bewährt haben, die den erreichbaren Anforderungen am Meisten entsprechen.

Was den speciellen Zweck der vorliegenden Schrift anlangt, so ist dieselbe hauptsächlich für Aerzte und Studirende, nächstdem aber auch für Physiologen, Chemiker und Pharmaceuten bestimmt. Aus diesem Grunde ist Manches mit grösserer Umständlichkeit behandelt, als es nöthig wäre, würde das Buch vorzugsweise für Chemiker vom Fach berechnet sein.

In der That sind es auch die Physiologie und Pathologie, die auf die Entwicklung der Zoochemie den förderlichsten Einfluss geübt und die Erörterung und Erledigung zahlreicher und wichtiger Fragen veranlasst haben, sowie umgekehrt die beiden vorerwähnten Doctrinen ohne die Kenntniss der durch die Zoochemie gelieferten Thatsachen und ohne selbstthätige Förderung der Zoochemie, den bezugsweise hohen Grad der Ausbildung, auf dem sie gegenwärtig stehen, nicht hätten erreichen können, und auf ihrem gegenwärtigen Standpunkte stehen bleiben würden, wollten sie die

ihnen durch die Chemie dargebotene Unterstützung von der Hand weisen.

Der Physiologe und Arzt ist es, der selbst Hand anlegen soll, wo es sich um die Erörterung von Fragen im Gebiete der zoochemischen Forschung handelt, die mit den von ihm zunächst vertretenen Disciplinen in Wechselbeziehung stehen, denn er weiss am besten, worauf es bei solchen Forschungen zunächst ankömmt, und nur dann ist eine fruchtbringende Bearbeitung dieses noch vielfach brach liegenden Feldes möglich, wenn er es selbst mit bebauen hilft, oder doch wenigstens die nöthigen theoretischen und practischen Kenntnisse besitzt, um dem Chemiker vom Fach jene Gesichtspuncte mit Klarheit zu eröffnen, unter welchen allein der letztere unter den Augen des Physiologen und Pathologen die erforderlichen Untersuchungen mit Erfolg und klarem Bewusstsein dessen, was angestrebt wird, durchzuführen vermag.

An den Physiologen und Pathologen ist daher unbedingt das Postulat richtiger wissenschaftlicher Fragestellung in Bezug auf zoochemische Forschung zu stellen, und diesem Postulate, gleichviel ob er die Beantwortung selbst übernimmt, oder sie einem andern überträgt, wird er nur dann Genüge zu leisten im Stande sein, wenn er das Gebiet der Chemie überschaut, und durch theoretisches Wissen, und practische Uebung und Erfahrung geleitet weiss, was er von der Chemie verlangen und was dieselbe ihm bieten kann.

Von wie grosser Wichtigkeit es ist, dass Aerzte und Physiologen sich mit den Methoden practisch-chemischer Forschung vertraut machen, und den technischen Theil derselben durch Uebung kennen lernen, — bedarf nach den oben erörterten Thatsachen und Principien keiner weitern Auseinandersetzung. — Der Künstler, der Handwerker, der Oekonom haben es längst würdigen gelernt, dass sie sich der Chemie nur dann mit Erfolg als einer Stütze werden bedienen können, wenn sie diese Stütze durch eigene practische Anschauung und selbstthätiges Eingreifen kennen gelernt haben; es ist nun an den Physiologen und Pathologen in Bezug auf Zoochemie das Gleiche zu thun.

Nachdem wir in Obigem den Zweck des vorliegenden Werkes, und die Principien, von denen wir bei Bearbeitung desselben ausgingen, erörtert haben, erübrigt uns noch, eines unentbehrlichen Hülfsmittels der zoochemischen Forschung zu gedenken, welches für die zoochemische Analyse dieselbe und vielleicht auch eine noch grössere Bedeutung hat, wie das *Löthrohr* für die anorganische Analyse: wir meinen das *Microscop*.

In der That, wenn das Löthrohr für die anorganische Analyse unentbehrlich ist, so ist es nicht minder, ja noch mehr das Microscop für die organische Analyse. Denn das Löthrohr kann mit Ausnahme von verhältnissmässig wenigen Fällen denn doch, wenn auch mit grossem Zeitverlust durch die chemische Unter-

suchung auf nassem Wege ersetzt werden, wohingegen ohne die microscopische Untersuchung wir in zahlreichen Fällen ausser Stand gesetzt sind, gewisse im Thierkörper vorkommende organische Verbindungen mit Sicherheit zu erkennen, während ein Blick ins Microscop uns den gewünschten Aufschluss gibt, ja nicht selten wir auf diesem Wege die Gegenwart von Stoffen ermitteln, deren Vorhandensein wir gar nicht voraussetzten.

Wir haben daher in vorliegendem Werke auf die microscopische Untersuchung überall da hingedeutet, wo dieselbe zur Erkennung bestimmter organischer oder krystallisirter Stoffe dienen kann, und namentlich die microscopische Krystallform und die krystallonomische Beschreibung der auf diesem Wege am Sichersten zu ermittelnden Verbindungen möglichst genau angegeben.

Eine *Anleitung* zur microscopischen Untersuchung lag aber ganz ausserhalb der Gränzen, die wir uns bei der Bearbeitung des vorliegenden Werkes gesteckt hatten, und abgesehen davon, dass zu solchen Untersuchungen bereits treffliche Anleitungen vorhanden sind: wir erinnern nur an *J. Vogel's* Anleitung zum Gebrauch des Microscops, — muss vom Physiologen nicht allein, sondern auch vom rationellen und auf der Höhe der Wissenschaft stehenden Arzt Vertrautheit mit dem Gebrauche dieses Instrumentes billiger Weise vorausgesetzt werden, und auch der Studirende der Medicin hat zur Uebung in der microscopischen Beobachtung hinreichend Gelegenheit.

Aus diesem Grunde können wir auch nur ganz kurz auf die neuester Zeit ersonnenen Vorrichtungen zur microscopischen Winkelmessung einigermassen ausgebildeter Krystalle verweisen, die in vielen Fällen grossen Nutzen gewähren können: wir meinen die *Microgoniometer* von *Carl Schmidt* (vergl. Entw. ein. allgem. Untersuchungsmeth. der Säfte u. Excrete d. thier. Org.) und *Laurence Smith* (vergl. Ch. Robin: article microscope Suppl. au dictionnaire de dict. de med. p. 473). Wir haben dagegen die wichtigeren Resultate derartiger Winkelbestimmungen bei den betreffenden Stoffen angegeben.

Endlich verweisen wir überall da, wo es sich um microscopische Krystallformen handelt, auf die seither erschienenen trefflichen *Atlasse* von *Otto Funke* und *Robin u. Verdeil* *), mit genauer Angabe der Zahl der Tafel und Figur beider Werke. Namentlich möchten wir *Funke's Atlas der physiologischen Chemie Leipzig* 1853 15 *Tafeln*, — als *unentbehrliches Supplement zu unserer Anleitung angesehen wissen.*

Das vorliegende Werk zerfällt in einen allgemeinen und in einen speciellen Theil.

---

*) Robin et Verdeil. Traité de chimie anatomique. Paris 1853. Atlas de 45 planches dessinées d'après nature.

Der allgemeine Theil handelt:

I. Abschnitt. Von den chemischen Operationen im Allgemeinen, und von der Ausführung einiger zur Voruntersuchung organischer Körper gehöriger besonderer Operationen. II. Abschnitt. Von den chemischen Reagentien. III. Abschnitt. Von den chemischen Geräthschaften. IV. Abschnitt. Von den bei zoochemischen Untersuchungen vorkommenden Verbindungen, ihrer Zusammensetzung, ihren physicalischen Characteren, chemischen Eigenschaften, Verhalten gegen Reagentien, und ihrem Nachweise und zwar in folgender Ordnung:

I. Gruppe. Eiweissartige Stoffe. II. Gruppe. Abkömmlinge der eiweissartigen Körper. III. Gruppe. Thierische Farbstoffe IV. Gruppe. Kohlehydrate. V. Gruppe. Lipoide. VI. Gruppe. Organische Basen. VII. Gruppe. Organische Säuren. 1) Stickstofffreie Säuren. 2) Stickstoffhaltige Säuren. — VIII. Gruppe. Anorganische Verbindungen im Thierreich. 1) Basen. 2) Säuren. — IX. Gruppe. Im Thierorganismus vorkommende Gase.

V. Abschnitt: Grundzüge einer allgemeinen Methode der Untersuchung thierischer Stoffe.

Der specielle Theil enthält:

I. Analyse des Bluts. II. Analyse des Harns. III. Analyse der Milch. IV. Analyse der Galle. V. Analyse seröser eiweisshaltiger Flüssigkeiten. VI. Analyse des Speichels und ähnlich zusammengesetzter Flüssigkeiten. VII. Chemische Untersuchung des Auswurfs, erbrochener Massen und der Excremente. VIII. Analyse der Knochen. IX. Analyse der Concretionen. X. Analyse von Geweben etc. XI. Analyse der Exspirationsluft. XII. Analyse der Asche von Thiersubstanzen.

Im zweiten Theile ist auf die entsprechenden Verhältnisse *beim Menschen* vorwiegende Rücksicht genommen.

ERSTE ABTHEILUNG.

Allgemeiner Theil.

ERSTER ABSCHNITT.

Von den bei zoochemischen Untersuchungen in Anwendung kommenden chemischen Operationen.

§. 1.

Die bei der zoochemischen Analyse nöthigen chemischen Operationen sind im Wesentlichen dieselben, die auch für die anorganische Analyse Anwendung finden. Die wichtigsten derartigen *allgemeinen* Operationen sind hier wie dort: Die Auflösung, die Krystallisation, die Fällung, die Filtration, die Decantation, das Abdampfen, das Trocknen, die Destillation, das Glühen (hier Einäschern), die Sublimation, die Gewichtsbestimmung: das Wägen, und endlich die Titrirmethoden. Schmelzen und Aufschliessen, so wie die Anwendung des Löthrohrs sind bei der zoochemischen Analyse mehr untergeordnet.

Die *Ausführung* dieser Operationen dagegen ist es, die durch die Natur der zu behandelndeln Stoffe gewisse Modificationen erleidet, und von diesen soll in den folgenden Paragraphen nur die Rede sein, da man von Demjenigen, der sich mit zoochemischer Analyse vertraut machen will, erwarten darf, dass er die erwähnten Operationen nicht allein alle kennt, sondern auch bereits wenigstens theilweise ausgeführt hat.

§. 2.

1. Auflösen, Extrahiren, Digeriren.

Das beste Mittel, um die Auflösung eines Körpers zu beschleunigen, ist bekanntlich die möglichst feine Zertheilung des-

selben. Bei festen Substanzen erreicht man diesen Zweck durch das Pulvern derselben, bei welchem alle jene Vorsichtsmassregeln in Anwendung kommen, die bei dem Pulvern anorganischer Substanzen um Verlust zu vermeiden, in Anwendung zu ziehen sind. Manche organische Stoffe lassen sich leichter pulvern, wenn sie erwärmt sind, andere dagegen werden beim Erwärmen weich, beim Abkühlen aber wieder spröde und lassen sich gerade in diesem Zeitpunkte am Besten in Pulver verwandeln.

Lassen sich thierische Stoffe nicht pulvern, so muss man sie auf andere passende Weise zu zerkleinern suchen.

Halbweiche Theile: Fleisch, Zellgewebe, Geschwülste werden zerschnitten und möglichst fein zerhackt, ganz weiche im Mörser zu Brei zerrieben.

Die zur Auflösung thierischer Stoffe dienenden Flüssigkeiten sind: Wasser, Alcohol, Aether, Säuren und Alkalien. Alcohol und Aether sind Lösungsmittel für ganze Gruppen organischer im Thierkörper vorkommender Verbindungen.

Soll mit Alcohol oder Aether die Auflösung unter Mitwirkung von Wärme erfolgen, so darf die Erwärmung nicht über freiem Feuer erfolgen, da diese Flüssigkeiten bekanntlich leicht Feuer fangen. Man nimmt sie am Zweckmässigsten im Wasserbade vor.

Da die meisten Thiersubstanzen Gemenge mehrerer chemischer Individuen sind, so wird durch ein bestimmtes Lösungsmittel gewöhnlich nur ein Theil der Substanz gelöst. Die Bewirkung einer solchen theilweisen Lösung nennt man *Extraction.* Soll aus einer Substanz *alles* in einem bestimmten Lösungsmittel Lösliche entfernt werden, so nennt man diess *Erschöpfen.* Es geschieht am Zweckdienlichsten, indem man immer nur kleine Quantitäten des Lösungsmittels *auf einmal* auf die Substanz einwirken lässt, dann die so gesättigte Flüssigkeit durch Filtration oder Decantation entfernt, durch eine neue Parthie ersetzt, und so lange fortfährt, als durch das Lösungsmittel noch etwas aufgelöst wird. Die Extraction ist beendigt, wenn ein Tropfen der letztangewandten Flüssigkeit auf dem Platinblech oder dem Uhrglase verdampft, keinen sichtbaren Rückstand mehr hinterlässt. Für die Extraction mit Aether und Alcohol gilt das bei der Auflösung Gesagte. Zur Extraction thierischer fester Substanzen mit Aether kann man in vielen Fällen den von *v. Bibra* angegebenen in Fig. 1. abgebildeten Apparat anwenden.

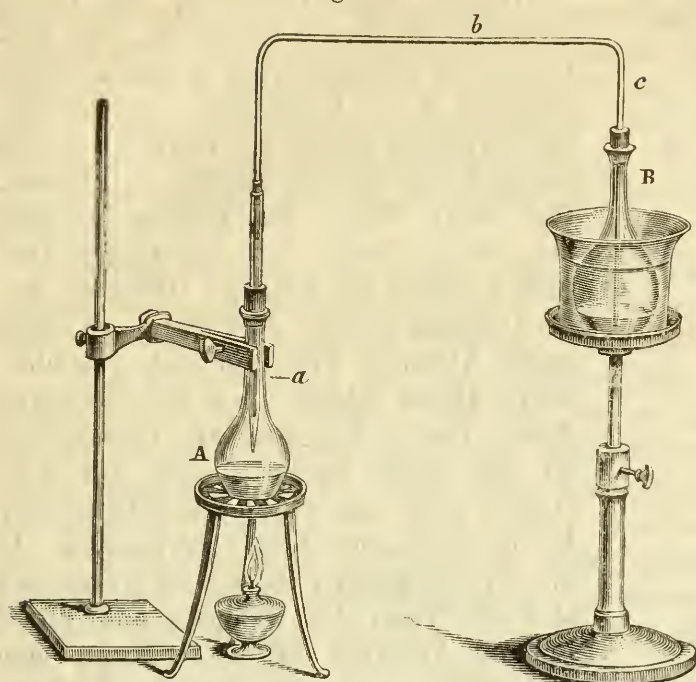


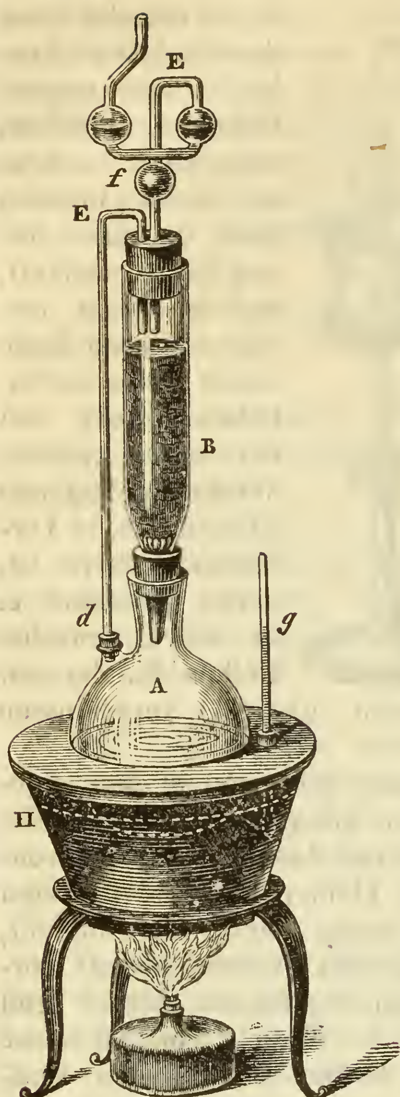
Fig. 1.

In den Kolben A. ist mittelst eines durchbohrten Korkes eine engere Röhre a. luftdicht eingepasst, welche an ihrem unteren Ende zu einer feinen Spitze ausläuft, und an ihrem oberen weiteren Ende durch einen durchbohrten Kork mit der unter rechten Winkeln gebogenen Glasröhre b. in Verbindung gesetzt ist, deren Schenkel c. in einen zweiten Kolben B., der mit einem durchbohrten Kork nur lose (nicht luftdicht) verschlossen wird, bis auf den Boden reicht.

Bei der Anwendung dieses Apparates gibt man in den engeren Theil der Röhre a. ganz locker ein klein wenig Baumwolle, dann so viel von der getrockneten und mit Aether zu extrahirenden Substanz, dass nach oben noch ein kleiner Raum bleibt, den man ebenfalls *ganz lose* mit ein klein wenig Baumwolle ausfüllt, die, sowie die obige, durch Behandlung mit Aether bereits vorgängig entfettet ist. Den zur Extraction dienenden Aether gibt man in den Kolben A., fügt die Röhre a. luftdicht ein, an diese das Verbindungsrohr b. und stellt den Kolben B. in kaltes Wasser. (Durch Bindfaden oder dergleichen verhindert man das in die Höhe Steigen desselben.) Nun erhitzt man den Aether in A. durch eine darunter gestellte einfache Weingeistlampe zum Kochen. Die Aetherdämpfe gehen durch die zu extrahirende Substanz und gelangen durch die Verbindungsröhre in den Kolben B., wo sie sich verdichten. Ist der grösste Theil des Aethers überdestillirt, so entfernt man die Weingeistlampe; es steigt der in B. angesammelte Aether nach A. zurück, und nimmt auf seinem Wege durch a. die extrahirten Stoffe mit. Man wiederholt diese Operation so oft, als der Aether noch etwas aufnimmt.

Auf demselben Principe fusst, und zu Extractionen thierischer Stoffe mit Alcohol und Aether ebenfalls sehr geeignet, ist der namentlich für grössere Mengen der zu extrahirenden Stoffe bestimmte *Extracteur* von *Payen*, von dem wir in Fig. 2 eine Abbildung geben.

Fig. 2.



Dieser Apparat besteht aus einem zweifach tubulirten Ballon A., der mittelst eines durchbohrten Korks mit dem Vorstoss B. in Verbindung gesetzt ist; die verjüngte Spitze des letzteren reicht ziemlich tief in den Ballon A. hinein. Der obere Theil des Ballons A. und der obere Theil des Vorstosses sind ferner durch die seitliche Glasröhre c d. in Communication gebracht, so dass beide Apparate einen in sich geschlossenen Raum bilden. Um den Dämpfen daher einen Ausgang zu verschaffen, ist das obere weitere Ende des Vorstosses noch mit einer Sicherheitsröhre E mit dreifacher Kugel verbunden. In der ersten Kugel f. derselben verdichtet sich ein Theil des Dampfes und fliesst in den Vorstoss zurück. Wenn man sich dieses Apparates zur Erschöpfung einer Substanz mit Alcohol oder Aether bedienen will, so gibt man in den verengten Theil des Vorstosses einen vorher entfetteten lose aufgesetzten Baumwollenpfropf, und füllt nun den Vorstoss zu zwei Drittheilen mit der zu erschöpfenden Substanz an, welche am Zweckmässigsten, wo es angeht, gröblich gepulvert ist. Nun giesst man so viel Alcohol oder Aether auf, dass die zu extrahirende Substanz gleichmässig durchfeuchtet wird, und die durch selbe sickernde Flüssigkeit den Ballon A. ungefähr zur Hälfte erfüllt. Nachdem die nöthigen Korkverschlüsse luftdicht gemacht sind, setzt man den Ballon in das Wasserbad H. und erhält den ganzen Apparat in seiner verticalen Stellung durch einen hiezu passenden den Hals des Ballons umfassenden Retortenhalter. Das Wasserbad H. wird durch eine untergestellte einfache Weingeistlampe erwärmt, und durch Regulirung des Dochtes und mittelst des in das Wasserbad eingesenkten Thermometers g. gelingt es leicht eine constante Temperatur von 38—80 C. zu erzielen.

Kömmt der Aether oder Alcohol auf diese Weise ins Sieden, so verdichtet sich ein Theil seiner Dämpfe in der seitlichen Glasröhre c d. und fliesst oder besser destillirt aus ihrer oberen Mündung in den Vorstoss zurück, der Ueberschuss der Dämpfe und die ausgedehnte Luft entweichen durch die Sicherheitsröhre, deren

drei Kugeln übrigens ebenfalls eine theilweise Verdichtung bewirken, und dadurch der zu extrahirenden Substanz ebenfalls einen Theil durch Destillation gereinigten Aethers oder Alcohols zuführen. Es ist zweckmässig und zur Regulirung der Destillation sehr förderlich, die Oberfläche der zu erschöpfenden Substanz mit Scheiben von Filtrirpapier zu bedecken. Man kann diese fortwährende Destillation und Extraction mehrere Stunden im Gange erhalten.

Wenn Fleisch oder andere thierische halbweiche Gewebe in grösseren Quantitäten mit kaltem Wasser zu erschöpfen sind, so verfährt man nach *Liebig's* Vorgange am Besten wie folgt:

Das Gewebe wird fein zerschnitten oder zerhackt, und die Hälfte der ganzen Quantität: nehmen wir an 10 Pfund mit 5 Pfund Wasser übergossen; die Mischung wird mit den Händen sorgsam durchgeknetet, und in einem Sack von grober Leinwand so gut wie möglich ausgepresst. Der einmal gepresste Rückstand wird mit 5 Pfund Wasser zum zweiten Male sorgfältig gemischt und wieder ausgepresst. Die Flüssigkeit der ersten Pressung wird zur weiteren Bearbeitung bei Seite gestellt, die der zweiten Pressung dient zur Ausziehung der anderen Hälfte der frischen Substanz. Man behandelt in gleicher Weise die erste Hälfte der Substanz mit 5 Pfund Wasser zum drittenmale und benützt die durch Pressung erhaltene Flüssigkeit zur zweiten Ausziehung der anderen Hälfte; die letztere wird zum drittenmal mit reinem Wasser aufquellen gelassen, und ebenfalls gepresst.

Gelingt das Pressen, wie diess bei Fischfleisch, Gehirn, Thymusdrüse und anderen Geweben der Fall ist, nicht, so mischt man die passend zerkleinerte Substanz mit dem doppelten Volumen Wasser, und wirft auf einen Trichter oder ein feines Sieb, und verdrängt die Auszüge durch allmähliges Aufgiessen von kleinen Portionen Wasser.

Erfolgt die Extraction unter Beihülfe von Wärme, so nennt man diess *Digeriren*. Man benützt dazu das Sand- oder Wasserbad.

§. 3.

2. Krystallisation, Fällung, Filtration, Decantation.

Die hier geltenden Regeln sind dieselben, wie bei anorganischen Analysen.

Man nimmt zur Filtration gefaltete Filter, wenn rasches Durchlaufen der Flüssigkeit, wünschenswerth erscheint, aber einfache, wenn Coagula und Niederschläge in noch feuchtem Zustande vom Filter herabgenommen werden sollen.

Das Filtriren thierischer Flüssigkeiten bietet zuweilen eigenthümliche Schwierigkeiten dar, indem in selben Theilchen suspendirt sind, die wegen ihrer Kleinheit durch die Poren des Filters

mit durchlaufen, oder indem sie eine so zähe klebrige Consistenz besitzen, dass sie die Poren des Filters verstopfen, und gar nichts durchgeht. Liegt die Schwierigkeit in suspendirten Theilchen, so kann man sich zuweilen dadurch helfen, dass man diese Theilchen durch längere Ruhe sich absetzen lässt, die überstehende Flüssigkeit aber vorsichtig abgiesst, oder mittelst einer Pipette entfernt. Die so von den trübenden Theilchen befreite Flüssigkeit lässt sich dann leichter filtriren; in andern Fällen hilft Verdünnen mit Wasser, in wieder andern, wie beim Blute das Versetzen der zu filtrirenden Flüssigkeit mit concentrirten Salzlösungen, z. B. gesättigter Glaubersalzlösung. Ist zu klebrige Consistenz der Flüssigkeit Ursache der Schwierigkeit, so lässt sich noch am Meisten durch Verdünnen mit Wasser helfen. Bei Speichel, Auswurf u. dergl. dadurch, dass man bis nahe zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Weingeist oder Essigsäure behandelt, wodurch der Schleim coagulirt wird.

Das Filtriren thierischer Flüssigkeiten durch Leinwand oder Seidenzeug, wie es auch wohl vorgeschlagen worden ist, soll man als ein durchaus unreinliches Verfahren wo möglich vermeiden und namentlich bei quantitativen Analysen, sollen dieselben nicht zur Schmiererei werden, darf es keine Anwendung finden. In einzelnen Fällen dagegen, wo Substanzen ausgepresst werden sollen, bleibt nichts Andres übrig, als zum Colatorium zu greifen. Soll aber die durchgelaufene und ausgepresste Flüssigkeit klar sein, so muss sie nachher erst durch Papier filtrirt werden.

Fig. 3.



Bei dem Decantiren pflegt man, um das Herablaufen von Flüssigkeit an der äussern Wand, und somit Verlust zu verhüten, den Rand des Glases mit etwas Talg zu bestreichen. Diess muss aber unterbleiben, wenn die zu decantirende Flüssigkeit eine solche ist, welche Fett aufzulösen vermag wie Alcohol oder Aether. Vor Verlust sichert man sich aber beim Filtriren und Abgiessen auch dadurch, dass man, wie Fig. 3 zeigt, die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen lässt.

§. 4.

3. Abdampfen und Trocknen.

Das Abdampfen geschieht bei thierischen Flüssigkeiten, so wie bei anorganischen am Besten in möglichst flachen Schalen von Porzellan, darf aber nur in den seltensten Fällen über freiem Feuer vorgenommen werden, da die organischen Stoffe durch einen hohen Hitzgrad sehr leicht zerstört werden; man kann von dieser allerdings sehr förderlichen Methode höchstens bei qualitativen Untersuchungen, und so lange nur Gebrauch machen, als die abzudampfenden Flüssigkeiten noch sehr verdünnt sind; bei

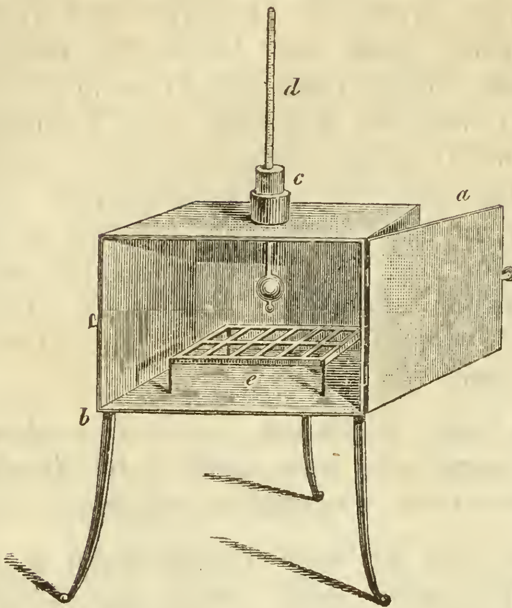

Fig. 4.

quantitativen Untersuchungen dagegen, und auch bei qualitativen, wenn die Flüssigkeiten bereits concentrirt sind, muss das Abdampfen immer im Wasserbade, dessen einfachste Form in Fig. 4. abgebildet ist, oder im Sandbade oder Luftbade bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen werden. Zuweilen ist bei Flüssigkeiten das Abdampfen bei einer Temperatur zu bewerkstelligen, die weit unter 100° C. liegt. Hier bedient man sich am Zweckmässigsten des Luftbades, oder eines nur schwach erwärmten Sandbades. Einzelne Substanzen können endlich ohne Zersetzung nur im luftverdünnten Raume abgedampft werden.

Da sich die organischen Stoffe überhaupt, ganz besonders aber die thierischen so leicht zersetzen, muss auch beim *Trocknen* derselben eine gewisse Temperatur eingehalten werden.

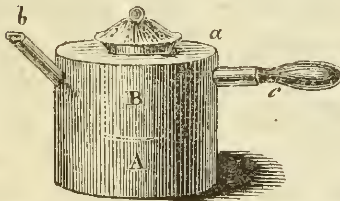
Durch das Trocknen sucht man das den verschiedenen Stoffen, auch wenn sie abgedampft worden sind, noch anhängende Wasser, welches namentlich thierische Stoffe sehr hartnäckig zurückhalten, zu entfernen, um für quantitative Analysen einen bestimmten Ausgangspunct in Bezug auf die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz zu gewinnen. Würden wir eine Substanz wägen und zu irgend einer Analyse verwenden, die noch eine sehr variable Menge unwesentlichen, aber das Gewicht der Substanz vermehrenden Wassers enthält, so erhielten wir bei der Berechnung der Resultate durchschnittlich zu geringe Zahlen, da ja die einzelnen gefundenen Gewichtsmengen auf eine Menge von Substanz berechnet werden, die grösser erscheint, als sie wirklich ist, indem ein Theil ihres Gewichts dem unwesentlichen und variablen Wasser angehört, welches ihr noch anhängt. Man könnte daher ohne vollständiges Trocknen des zu analysirenden Stoffes nie richtige und auch selbst nicht einmal unter einander übereinstimmende Resultate erhalten, da die Menge des hygroscopischen Wassers bei einer und derselben Substanz unter verschiedenen Umständen sehr wechseln kann. Ist es endlich das einer thierischen *Flüssigkeit* eigenthümliche Wasser, dessen Menge bestimmt werden soll, so geschieht diess ebenfalls dadurch, dass man das Wasser durch Abdampfen und Trocknen verjagt, und es gilt auch hier das Oben Gesagte. Wird nämlich der Rückstand nicht vollkommen getrocknet, so wird sein Gewicht durch das noch in ihm befindliche Wasser erhöht, und dadurch die Menge des Wassers zu gering, jene der festen Stoffe zu hoch gefunden werden. Noch viel sorgfältiger wie beim Abdampfen muss beim Trocknen thierischer Stoffe eine zu hohe Temperatur vermieden werden. Da nun das Wasser erst bei 100° C. sich vollständig in Dampf verwandelt, und bei 120—130° C. sich bereits viele organische

Fig. 5.



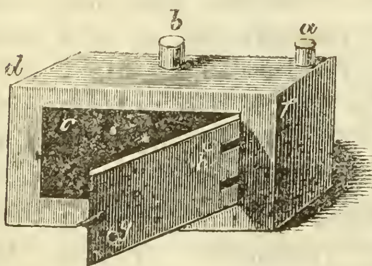
Substanzen zu zersetzen beginnen, so folgt, dass die beim Trocknen einzuhaltende Temperatur zwischen 100°—120° C. wird liegen müssen. Am Leichtesten erzielt man eine solche constante Temperatur mittelst des in Fig. 5. abgebildeten Luftbades. a — b. ist ein Kasten von starkem Kupferblech; durch die Oeffnung c. ragt der in einen Kork eingeklemmte Thermometer d. in den innern Raum des Kastens; e. ist ein Gestell von Drath, auf welches die zu trocknenden Substanzen in Uhrgläsern u. dgl. gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer kleinen Spiritus- oder Oellampe.

Fig. 6.



Manche Substanzen verlieren aber auch in passend construirten Wasserbädern ihr Wasser vollkommen. Eine sehr einfache und zweckmässige Construction ist das sogenannte *Vogel'sche* Wasserbad: Fig. 6. A. ist ein Gefäss von Weissblech oder Kupfer, welches mit Wasser zu zwei Drittheilen gefüllt wird, b. ein Abzugsrohr für die Wasserdämpfe, c. ein hölzerner Griff zum Anfassen des Apparats, — B. eine Büchse von demselben Material, wie das grössere Gefäss, in welches sie, wie die Abbildung zeigt, eingesetzt ist, indem sie auf einem vorspringenden Rande des grösseren Gefässes ruht. Sie dient zur Aufnahme der zu trocknenden oder abzudampfenden Substanzen; a. ist ein Deckel mit Sieblöchern, um den von der Substanz herrührenden Wasserdämpfen einen Ausweg zu verschaffen.

Fig. 7.

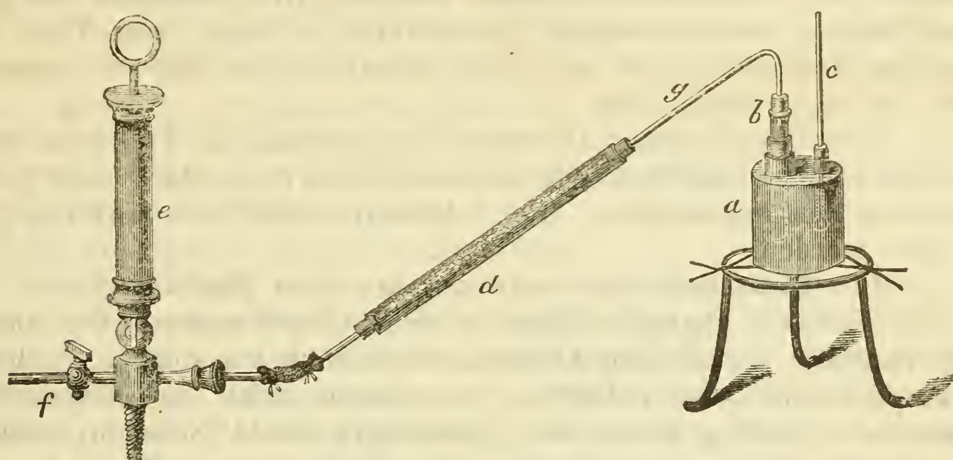


Eine andere ebenfalls sehr gewöhnliche Construction des Wasserbades, welches übrigens auch als Oelbad gebraucht werden kann, stellt Fig. 7. dar. Der innere Raum c. ist auf 5 Seiten von der äusseren Hülle de. umgeben, ohne damit zu communiciren. Die Löcher g. und h. vermitteln den Luftwechsel. Der äussere Raum wird bei dem Gebrauche etwa zur Hälfte mit Regenwasser gefüllt, die Oeffnung b. ganz, die Oeffnung a. hingegen durch einen Kork verschlossen, in welchem eine Glasröhre ein-

gefügt ist. Soll dieses Wasserbad als Oelbad benützt werden, so wird mittelst eines durchbohrten Korks in die Oeffnung a. ein Thermometer gefügt. Je nach seinen Dimensionen wird dieser Apparat durch Weingeistlampen oder Kohlenfeuer erwärmt.

Soll das Trocknen im luftverdünnten Raume bei Luftwechsel und unter Mithülfe der Wärme vorgenommen werden, so dient dazu zweckmässig der in Fig. 8. abgebildete Apparat.

Fig. 8.



a. ist ein oben mit zwei Oeffnungen versehenes mit Messing gelöthetes Gefäss von starkem Kupferblech, b. ein Glasröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, c. ein Thermometer, d. eine Chlorcalciumröhre, e. eine kleine Handluftpumpe. Beim Gebrauche erhitzt man a. bis zum erwünschten Grade, und pumpt alsdann b. und d. luftleer. Nach einigen Minuten lässt man durch den Hahn f. wieder Luft einströmen, welche über das Chlorcalcium streichend völlig getrocknet wird, pumpt wieder aus, und fährt so fort, bis in der Röhre g. sich nicht der mindeste Beschlag von Feuchtigkeit mehr zeigt, wenn man sie durch Umgeben mit äthergetränkter Baumwolle abkühlt.

110° C. dürfte als die zweckmässigste Temperatur zum Trocknen thierischer Stoffe *im Allgemeinen* anzunehmen sein.

Substanzen, die sich bei geringer Temperaturerhöhung schon zersetzen, oder die das Wasser sehr hartnäckig zurückhalten, dürfen nicht in der Wärme getrocknet werden, man trocknet sie unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure.

Um zu erfahren, ob eine Substanz auch wirklich vollkommen getrocknet ist, muss sie, nachdem sie einige Stunden im Trockenapparat gelassen worden war, gewogen, dann wieder in den Apparat für einige Zeit gebracht, abermals gewogen, und diess so oft wiederholt werden, als noch eine Gewichtsabnahme stattfindet.

Bezüglich der Operationen der Destillation und Sublimation ist etwas Besonderes bei der Ausführung nicht zu bemerken.

§. 5.

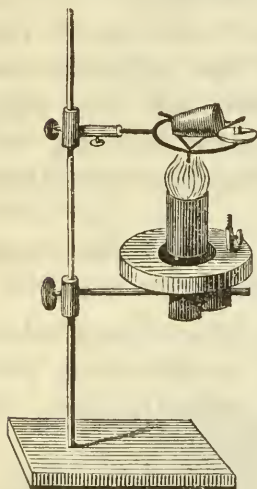
4. Das Einäschern.

Das Einäschern ist eine der organischen Analyse eigenthümliche Operation, die auf die Thatsache gegründet ist, dass organische Stoffe, welche mineralische Bestandtheile enthalten, durch hohe Hitzgrade in der Art zersetzt werden, dass der organische Antheil der Substanz vollkommen zerstört wird, während die mineralischen feuerbeständigen Bestandtheile, freilich zum Theil in anderer Verbindung, als sie in der ursprünglichen Substanz enthalten waren, zurückbleiben.

Der Zweck dieser Operation ist sonach die Trennung der mineralischen, feuerbeständigen Bestandtheile eines thierischen Stoffes von den organischen, wobei letztere absichtlich verloren gegeben werden.

Das Einäschern wird entweder in einem Platintiegel oder in einem Berliner Porzellan-Glühschälchen vorgenommen. Bei phosphorhaltigen organischen Körpern, sowie auch bei solchen, welche phosphorsaure Salze enthalten, es gehören hiezu fast sämmtliche thierische Stoffe, leiden die Platintiegel leicht Schaden, indem durch die Kohle der verbrennenden Substanz der Phosphor aus der Phosphorsäure leicht reducirt wird, und sich leichtflüssiges Phosphorplatin bildet. Im Allgemeinen sind daher Porzellantiegel vorzuziehen.

Fig. 9.



Man stellt den Tiegel mit der Substanz auf den Dreifuss einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge (Berzeliuslampe), und verkohlt bei mässiger Hitze und mit der Vorsicht, dass die sich bei der Zersetzung zuweilen stark aufblähenden Substanzen nicht übersteigen. Sobald diess stattzufinden droht, ermässigt man sogleich die Hitze durch Regulirung des Dochtes. Ist die organische Substanz vollkommen verkohlt, so gibt man stärkere Hitze, und steigert sie allmählich bis zum Rothglühen. Die Kohle verbrennt nach und nach mehr oder weniger vollständig, ihre Verbrennung wird wesentlich befördert, wenn man dem Tiegel eine geneigte Stellung gibt, und den Luftzutritt durch horizontales Daranlegen des Deckels begünstigt. Fig. 9.

Diese Methode der Bestimmung der Mineralbestandtheile findet aber nur dann Anwendung, wenn es sich um die ungefähre Bestimmung der Mineralbestandtheile einer organischen Substanz und um eine quantitative Bestimmung der Asche im Ganzen handelt.

Zur Ausführung *genauer Aschenanalysen* aber muss man Methoden in Anwendung ziehen, die die Uebelstände des so eben be-

schriebenen Einäscherns möglichst umgehen. Durch starke und anhaltende Glühhitze können nämlich einzelne Bestandtheile der Asche, wie Chlor und Schwefelsäure (letztere durch die reducirende Einwirkung der Kohle in Schwefelmetall umgesetzt und zum Theil aus diesem als schweflige Säure ausgetrieben) verflüchtigt werden, und sich überhaupt durch den Einäscherungsprocess die mineralischen Bestandtheile anders gruppiren, und theilweise in einem andern Zustande in der Asche gefunden werden, als sie in der ursprünglichen Substanz vorhanden waren.

Heinrich Rose bringt die organischen einzuäschernden Substanzen in festem Zustande in hessische oder Chamottetiegel, deren Deckel in der Mitte mit einem kleinen Loch versehen ist, welches später mit einem Kreidestöpsel verschlossen wird, — lutirt die Fugen zwischen Tiegel und Deckel mit Lehm, und erhitzt den Tiegel hierauf zu schwacher Rothgluth. Die Untersuchung der so verkohlten Masse zerfällt in drei Theile:

Erster Theil: Die möglichst fein zerriebene Kohle wird in einer Platinschale längere Zeit mit Wasser ausgekocht, filtrirt, und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Salpetersäure versetzt, von Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Der wässrige Auszug wird verdampft, und der Rückstand, nachdem er, wenn die Analyse eine quantitative sein soll, gewogen ist, analysirt.

Zweiter Theil: Die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse wird mit Salzsäure längere Zeit ausgekocht; man filtrirt und wäscht mit heissem salzsäurehaltigem Wasser so lange aus, bis einige Tropfen des Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Die filtrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale bis beinahe zur Trockne abgedampft. Im Rückstande werden Kieselerde, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Alkalien gesucht und bestimmt, in manchen Fällen auch noch die Schwefelsäure.

Dritter Theil: Die durch Wasser und Salzsäure erschöpfte Kohle wird getrocknet und mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid befeuchtet, die feuchte Masse erst gelinde, dann aber stärker erhitzt, so dass sie zu glühen anfängt. Die Kohle verbrennt hiebei langsam unter Chlorentwicklung. In der Regel ist ein zweimaliges Befeuchten mit Platinchlorid und Erhitzen zur vollständigen Verbrennung der Kohle hinreichend. Der erhaltene Rückstand von rein aschgrauer Farbe wird nun, um die Doppelverbindungen des Platinchlorids mit alkalischen Chlormetallen zu zerstören, in einem Strome von Wasserstoff geglüht, dann in einem Kolben mit Salzsäure digerirt, und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Die erhaltene Lösung wird nun nach den Regeln der analytischen Chemie analysirt, jedoch berücksichtigt, dass das ungelöst bleibende Platin noch Sand und Kieselerde enthalten kann. Es wird

in Königswasser gelöst, und Sand und Kieselerde durch Kochen mit kohlensaurem Natron geschieden.

Nach *Strecker* wird die organische Substanz, in welcher man die anorganischen Bestandtheile bestimmen will, getrocknet und in einer Porzellan- oder Platinschale über der Spirituslampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von *reinem* Barythydrat an (um Verlust an Chlor, Phosphor und Schwefel zu verhüten) und verwendet hiezu so viel, dass die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichts an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet, und bei möglichst niederer Temperatur in der Muffel, die vorne durch einen Deckel lose verschlossen ist, bei *schwacher* bei Tage nicht sichtbarer Rothglühhitze verbrannt, wobei sich die verkohlte Substanz, um Verunreinigung zu vermeiden, in einer Platin- oder Porzellanschale befindet. Der Rückstand muss noch einen ansehnlichen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt enthalten. Ist diess nicht der Fall, so kann man einen Verlust von Schwefel oder Phosphor befürchten, und thut daher besser, eine neue Portion mit einem grösseren Zusatz von Baryt einzuäschern. Der eingeäscherte Rückstand wird fein gepulvert, innig gemischt und analysirt.

Der Gehalt an kohlensauren Salzen in einer organischen Substanz muss durch directe Versuche mit dem unzerstörten Stoffe ermittelt werden.

Den Uebelständen in der Bestimmung der Mineralbestandtheile thierischer Substanzen kann man endlich, wie *Lehmann* gegezeigt hat, einigermassen dadurch entgehen, dass man die organischen Substanzen zunächst ihrer Löslichkeit nach möglichst isolirt, und dann von jedem einzelnen Auszuge die Aschenbestandtheile für sich bestimmt. *Lehmann* verbrennt die Kohle nicht vollständig, sondern bringt die bei gelindem Feuer unter Zutritt der Luft aus der organischen Substanz erhaltene Kohle auf ein geringes Volumen. Die kohlehaltige Asche wird dann mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt, und die quantitative Bestimmung der Asche durch Wägen und Subtraction der rückständigen Kohle erzielt.

§. 6.

5. Die Gewichtsbestimmung.

Die Gewichtsbestimmung zoochemischer Verbindungen geschieht natürlich mittelst der Wage.

Ueber die Theorie der Wage, ihre Empfindlichkeit, die beim Wägen im Allgemeinen zu beobachtenden Regeln ist *Fresenius:* Quantitative Analyse S. 12 u. ff. zu vergleichen. Alles dort Angeführte gilt auch von der Wägung organischer und thierischer Substanzen. Das bei den Gewichtsbestimmungen nun ganz allgemein übliche Gewicht (bei wissenschaftlich chemischen Arbeiten)

ist das französische Gramme-Gewicht, dessen Eintheilung als bekannt vorausgesetzt werden muss.

Zu den in Deutschland üblichen Medicinalgewichten verhält sich das Gramme-Gewicht folgendermassen:

Preussisches Medicinalgewicht.

1 Pfund	ist	=	350,7834	Grammes.
1 Unze	„	=	29,2296	„
1 Drachme	ist	=	3,6537	„
1 Scrupel	„	=	1,2179	„
1 Gran	„	=	0,0609	„

Bayerisches Medicinalgewicht.

1 Pfund	ist	=	360	Grammes.
1 Unze	„	=	30	„
1 Drachme	„	=	3,750	„
1 Scrupel	„	=	1,250	„
1 Gran	„	=	0,0625	„

Nürnberger Medicinalgewicht.

1 Milligramme	ist	=	0,0161	Gran.
1 Centigramme	„	=	0,1610	„
1 Decigramme	„	=	1,6098	„
1 Gramme	„	=	16,0986	„

Zu quantitativen zoochemischen Untersuchungen bedarf man einer grösseren Wage, auf der man mehrere Pfunde wägen kann, wozu eine gewöhnliche Apothekerwage geeignet ist; jedoch verfertigt man jetzt, vorzugsweise für physiologische Zwecke, eigene grössere und dabei sehr empfindliche Wagen, deren Einrichtung erlaubt, kleinere Thiere darauf zu wägen, und deren Preis: 12 bis 25 fl., von der einer guten empfindlichen Apothekerwage kaum verschieden ist. Ferner bedarf man einer feinen chemischen Wage von einer Empfindlichkeit, dass sie bei 30—40 Grm. Belastung etwa noch ½ Milligramme ausschlägt. Ungemein zu empfehlen sind die Wagen des Herrn Inspector *Meyerstein* in Göttingen, der für 12—15 Thaler zu zoochemischen Untersuchungen ganz geeignete sehr empfindliche Wagen liefert. Bei Anschaffung derartiger Wagen ist ganz besonders auf die Grösse der Wagschalen Rücksicht zu nehmen, die erlauben muss, Porzellanschalen, Cylindergläser u. dgl. bequem darauf zu stellen.

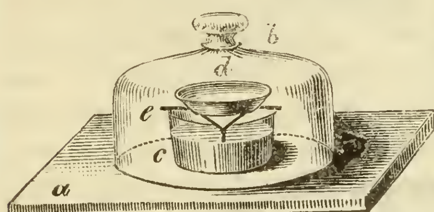
In Bezug auf die bereits oben angedeuteten Eigenthümlichkeiten der organischen Substanzen sind folgende Vorsichtsmassregeln bei der Wägung thierischer Stoffe unerlässlich:

1) Man wäge so rasch wie möglich alle zu wägenden Flüssigkeiten, da dieselben durch Verdunstung ungemein schnell an Gewicht abnehmen. Namentlich gilt diess von jenen Flüssigkeiten, die wie Blut und Harn ursprünglich eine höhere Temperatur

besitzen wie die sie nach der Entfernung aus dem Organismus umgebende Luft. Lässt man solche Flüssigkeiten, bevor man sie wägt, längere Zeit stehen, so verlieren sie einen Theil ihres Wassers, und werden daher leichter als sie ursprünglich waren. Diese Gewichtsabnahme ist um so bedeutender, je flacher die Gefässe, je grösser daher die Oberfläche der verdunstenden Flüssigkeit. Es ist desshalb immer gerathen, die Gefässe bis zur Wägung mit gut schliessenden Glasplatten bedeckt zu halten.

2) Die *getrockneten Rückstände* wäge man erst dann, *wenn sie vollständig abgekühlt sind*; um aber zu verhüten, dass sie während dieser Zeit Feuchtigkeit anziehen, bringe man sie unmittelbar vom Luftbade oder Wasserbade, oder wenn sie geglüht worden sind, von der Weingeistlampe in einen Schwefelsäureapparat: Fig. 10. und trägt sie, wenn man zur Wage geht, nicht in freier Hand, sondern bringt sie in ein portatives Chlorcalciumgefäss, und trägt sie in diesem Apparate zur Wage.

Fig. 10.



Einen solchen Apparat kann man sich, wie Fig. 11. deutlich macht, sehr leicht selbst construiren. Man sprengt ein starkes Cylinderglas ungefähr in der Mitte ab und lässt es an den Rändern matt schleifen, so dass es durch eine ebenfalls mattgeschliffene Glasplatte luftdicht geschlossen werden kann, wenn man die Ränder mit Talg bestreicht. Das Gefäss selbt füllt man etwa zur Hälfte mit groben Stücken von Chlorcalcium, legt auf letzteres ein Drahtgestell und auf dieses zweckmässig eine mit Ausschnitten für die einzelnen Schälchen versehene Pappscheibe. Auch das in Fig. 12 abgebildete Schwefelsäuregefäss kann man zum portativen Trockenapparat verwenden. a. ist ein am Rande abgeschliffenes und daselbst mit Talg bestrichenes zum dritten oder vierten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Becherglas, b. eine ebenfalls abgeschliffene Glasplatte, welche in der Mitte ein mit einem Kork d. verschlossenes Loch hat, c. ist ein kleines an dem Kork befestigtes Drathgehänge, auf welchem das Uhrglas e. mit der Substanz ruht.

Fig. 11.

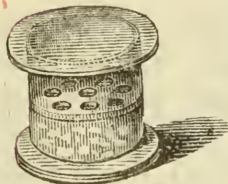
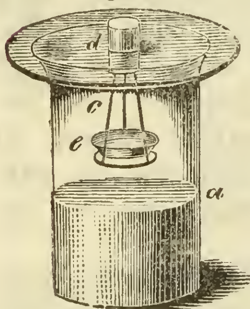


Fig. 12.



3) Die Wägungen selbst endlich führe man so schnell aus, als es sich mit der erforderlichen Genauigkeit derselben verträgt, da bei zu langsamen Wägen bemerkliche Gewichtszunahme (bei Rückständen) oder Gewichtsabnahme (bei Flüssigkeiten) stattfinden kann.

§. 7.

6. Die Titrirmethode.

Alle sogenannten Titrirmethoden oder Maassanalysen haben den Zweck, bei der Bestimmung der in einer Lösung enthaltenen Menge eines Stoffes die Anwendung der Wage entbehrlich zu machen und dadurch eine solche Bestimmung in viel kürzerer Zeit auszuführen, als diess bisher durch die Gewichtsbestimmung möglich war.

Während bei der directen Gewichtsbestimmung die Menge des durch irgend eine Reaction *erzeugten* Stoffes bestimmt wird, wird bei den Titrirmethoden die Menge des *erzeugenden* Stoffes ermittelt, die zur Vollendung irgend einer Reaction nöthig ist. Die gewöhnliche Bestimmung des Chlors z. B. besteht darin, dass man zu der die Chlorverbindung enthaltenden Lösung so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Der vollständig abgesetzte Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und *gewogen*. Da man die Zusammensetzung dieses Niederschlages: des Chlorsilbers genau kennt und weiss, dass dasselbe aus einem Aequ. Silber und einem Aequ. Chlor besteht, so lässt sich auf diese Weise der Chlorgehalt leicht berechnen. Ich erfahre aber auch den Chlorgehalt einer Chlorverbindungen enthaltenden Lösung, wenn ich die Quantität von salpetersaurem Silberoxyd ermittle, die nöthig ist, um aus der Lösung alles Chlor in der Form von Chlorsilber auszufällen. Auf je 1 Aequ. des salpetersauren Silberoxyds, die ich zur Ausfällung gebraucht habe, also auf je 170 Gewichtstheile verbrauchten Silbersalpeter werden in der Lösung 35,5 Gewichtstheile, d. h. ein Aequ. Chlor enthalten sein, denn um ein Aequivalent Chlor aus einer Lösung auszufällen, ist ein Aequivalent salpetersaures Silberoxyd nöthig.

Um aber die Quantität Reagens, die zur Vollendung einer Reaction nöthig ist, leicht und schnell bestimmen zu können, bereitet man sich Lösungen, deren *Gehalt* an Reagens in einem bestimmten *Volumen* Flüssigkeit bekannt ist. Gewöhnlich ermittelt man den Gehalt durch Abwägen einer bestimmten Quantität Reagens und Auflösen desselben zu einem bestimmten Volumen Flüssigkeit. Wenn ich z. B. 11,601 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Wasser löse, und die Lösung so weit verdünne, dass ihr Volumen genau 400 C. C. beträgt, so habe ich eine Lösung, von der 1 C. C. : 0,02901 Grm. salpetersaures Silberoxyd enthält. Habe ich nun von dieser Lösung, um alles Chlor aus einer Chlorverbindungen enthaltenden Lösung aus-zufällen 10 C. C. verbraucht, so sind in diesen 10 C. C. : 0,02901 × 10 : Grm. salpetersaures Silberoxyd enthalten, und diese entsprechen 0,060 Chlor in der Lösung nach dem Ansatze.

$$170 : 35{,}5 = 0{,}2901 : x$$

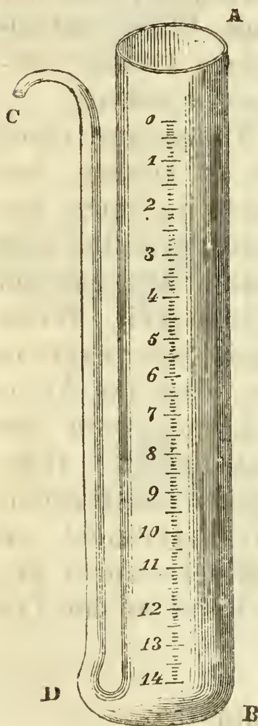
$$x = 0{,}0605.$$

Solche Reagenslösungen von bestimmten Gehalt, heissen *titrirte Flüssigkeiten* (Liqueurs titrées), und eine Flüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt an Reagens bringen, heisst *Titriren.* Die Titrirmethoden bieten, wo sie anwendbar sind, ausserordentliche Vortheile dar, namentlich den der ausserordentlich schnellen und bequemen Ausführbarkeit, daher sie sich namentlich auch in der zoochemischen Analyse bereits Bahn gebrochen haben, und für physiologische und ärztliche Zwecke ganz besonders eignen. Man benützt gegenwärtig die Titrirmethode in der zoochemischen Analyse zur Bestimmung des Harnstoffs, des Kochsalzes, der Phosphorsäure und der Schwefelsäure im Harn und in anderen thierischen Flüssigkeiten.

Wenn die Titrirmethoden aber ein genaues Resultat geben sollen, ist es unumgänglich nothwendig, auf das Titriren der sogenannten Probeflüssigkeiten die grösste Sorgfalt zu verwenden, im Besitze genau gearbeiteter Messgefässe zu sein, und sie zu behandeln zu wissen. Wir werden im speciellen Theile an den betreffenden Orten die Bereitung der Probeflüssigkeiten genau angeben, hier aber ist der Ort die zur Ausführung der Titrirmethoden nöthigen Instrumente und die Regeln bei ihrem Gebrauche zu beschreiben.

Das wichtigste und wesentlichste Instrument zur Ausführung der Titrirmethoden sind die sogenannten *Buretten* oder *Tropfgläser.* Dieselben dienen dazu, die verbrauchten Mengen an Probelösung durch Abmessen genau zu ermitteln. Zu diesem Behufe müssen sie so construirt sein, dass man die Probeflüssigkeit nach Belieben ebensowohl im vollen Strahle als auch tropfenweise und selbst nach Bruchtheilen eines Tropfens ausfliessen lassen kann, und es müssen dieselben höchst genau graduirt, d. h. nach bestimmten Graden oder Theilstrichen eingetheilt sein.

Fig. 13.



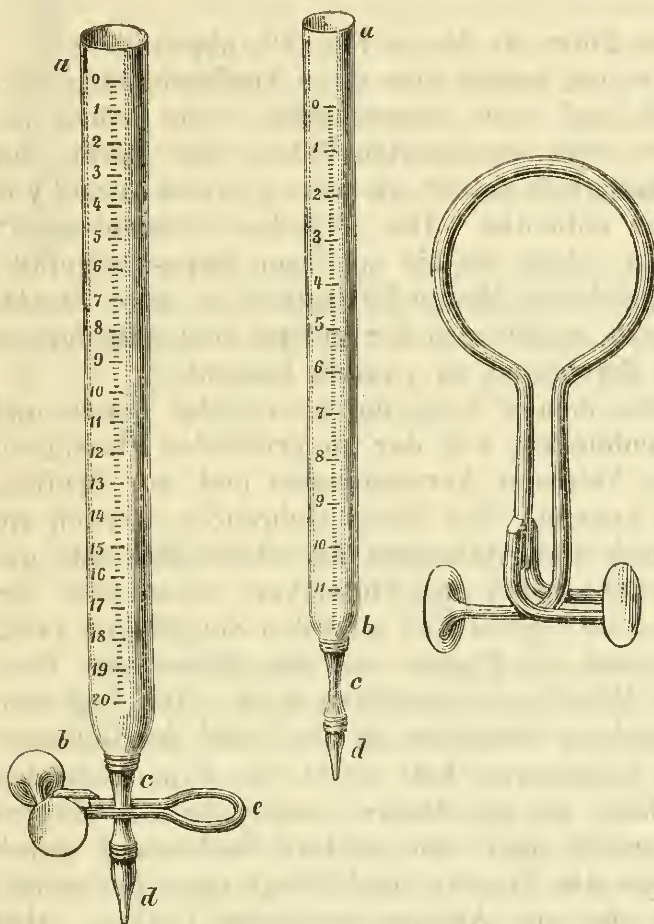
Die früher gewöhnliche und auch jetzt noch zum Theil gebräuchliche Burette ist die in Fig. 13. abgebildete.

AB. ist ein weiteres Glasrohr, ungefähr 0,25—0,30 Meter lang, und 0,010—0,015 Meter im Lichten. Bei B. befindet sich eine bei weitem engere Ausflussröhre DC. angelöthet; um das Instrument weniger zerbrechlich zu machen, ist die Ausflussröhre durch einen feinen Drath und Wachs mit AB. verbunden. Die Ausflussröhre ist ausserdem am Ende etwas umgebogen, damit kein Tropfen an ihr herabrinnt; zu diesem Ende ist es auch zweckmässig, den Rand ihrer Mündung mit etwas Talg oder Wachs zu bestreichen. Die weitere Röhre ist in Cubikcentimeter (25—50)

und in Bruchtheile davon getheilt. Oben unter dem Niveau der Mündung der Ausflussröhre ist der Nullpunct. Ein Cubikcentimeter liefert 12—16 Tropfen. Beim Gebrauche wird das Instrument so gesenkt, dass die Lösung tropfenweise ausfliesst. Ist die beabsichtigte Reaction vollendet, so stellt man das Instrument wieder senkrecht, und liest ab, wie viel Grade oder Cubikcentimeter man von der Probelösung verbraucht hat.

Die bequemste und zweckmässigste Form der Buretten, die namentlich für die in der zoochemischen Analyse üblichen Titrirmethoden geeignet ist, ist die von *Mohr* angegebene. Die *Mohr'sche* Burette Fig. 14. besteht aus einer in eine gewisse Anzahl Cubikcentimeter eingetheilten Glasröhre a b., die bei b. eng ausgezogen ist. An dieses offene Ende wird eine ungefähr 1 Zoll lange enge Röhre von vulcanisirtem Kautschuk c. angebunden, in deren untere Oeffnung eine kurze eng ausgezogene und scharf abgeschnittene Glasröhre d. als Austropföffnung gesteckt und fest gebunden wird, jedoch so, dass zwischen den beiden Enden der Glasröhren ein längerer Zwischenraum bleibt. Auf diese Stelle der Kautschukröhre wird der sogenannte Quatschhahn oder die Klemme e. aufgesetzt (in Fig. 15. in nahezu natürlicher Grösse und halb geöffnet abgebildet), aus dickem Messingdrath verfertigt, und sich durch Druck auf die beiden Enden öffnend, und beim Nachlassen des Drucks von selbst wieder schliessend, — und dadurch die Ausflussröhre abgeschlossen. Beim Gebrauche wird die Röhre mittelst einer Klammer oder eines Halters senkrecht befestigt, dann bei geschlossener Klemme die Probeflüssigkeit mittelst eines aufgesetzten Trichters eingefüllt, und zwar bis über den Nullpunct, und dann durch Druck auf die Klemme

Fig. 14. u. 15.



so viel ausfliessen gelassen, dass die Flüssigkeit genau auf dem Nullpunct zu stehen kommt. Hierauf wird das Gefäss mit der zu probirenden Flüssigkeit untergestellt, und nun durch allmählichen Druck auf die Klemme das Ausfliessen der Flüssigkeit bewirkt, welches bei stärkerem Drucke in vollem Strahle, bei schwächerem tropfenweise und mit der grössten Sicherheit und Schärfe geschieht. Man kann dabei während des Ausfliessens die verbrauchten Masstheile ablesen, und hat noch ausserdem eine Hand frei, um die Flüssigkeit, die geprüft wird, umzuschwenken, mit einem Glasstabe umzurühren u. s. w. Man muss von diesen Buretten für die im speciellen Theile anzugebenden Bestimmungen mindestens 2—3 Stück à 10—25—50 CC. vorräthig haben.

Nächst den Buretten sind für die Titriroperationen *Pipetten* nöthig.

Die gewöhnlichste Form ist die in Fig. 16. abgebildete.

Fig. 16.



Der obere und untere eine enge Ausflussöffnung darbietende Rand sind matt abgeschliffen. Sie haben am engeren Theile, dem sogenannten Halse, eine Marke, bis zu der, mit Flüssigkeit gefüllt, sie eine gewisse Anzahl von Cubikcentimeter enthalten. Die „Pipettes à l'écoulement" sind so graduirt, dass sie bis zu ihrer Marke angefüllt, gerade die bezeichnete Menge Flüssigkeit in *einem Strahle* ausfliessen lassen, wobei also der zuletzt noch anhängende Tropfen nicht abgeblasen zu werden braucht.

Die Pipetten dienen dazu, um ohne vieles Tasten und in wenig Augenblicken, von der zu prüfenden Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen herausnehmen und zur Prüfung verwenden zu können. Bei ihrem Gebrauche werden sie durch Eintauchen und Aufsaugen am obern Halsende gefüllt. Man erhebt dabei die Flüssigkeit etwas über die Marke, entfernt die Lippen und setzt den Zeigefinger rasch oben auf, während die Pipette von den Spitzen des Daumens und des Mittelfingers gehalten wird. Nun legt man die untere Mündung derselben an die Wand des Gefässes, aus dem man aufgesogen hat, lüftet ein *klein wenig* den Finger, und lässt bis zur Marke ausfliessen. In diesem Augenblicke hemmt man eine weitere Entleerung durch festes Aufsetzen des Fingers, und bringt ohne Zeitverlust den Inhalt in das zur Analyse bestimmte Gefäss. Man hat wenigstens 2 solcher Pipetten, eine zu 10 und eine zu 15 CC. nöthig.

Zur Bereitung der Probeflüssigkeiten sind ausser der Wage und mehreren andern gewöhnlichen chemischen Geräthschaften, wie Kolben, Weingeistlampen etc. noch ein paar grössere Messgefässe nöthig, nämlich:

Ein Standcylinder in 500 Cubikcentimeter genau eingetheilt, sammt Stativ mit Stellschrauben, und

ein Litremass, am Besten eine Flasche oder ein Setzkolben mit etwas engem und langem Halse, auf dem ringsherum eine Marke eingetragen ist, bis zu der das Gefäss gerade 1000 CC. fasst.

Bei der Ausführung der Titrirmethoden ist auf das Ablesen die grösste Sorgfalt zu verwenden, denn nächst der richtigen Bereitung der Probelösungen hängt davon der Erfolg der Methode ab.

Fig. 17.



Vor Allem ist darauf zu sehen, dass keine Blasen auf der Flüssigkeitsoberfläche das Ablesen ungenau machen; durch Abwarten, Zerstören mit einem Glasstabe, einem Federbarte, im Nothfall durch einen Tropfen Aether, können sie entfernt werden.

Ferner muss die Flüssigkeitsoberfläche wagrecht stehen, endlich ist allgemein angenommen, dass von der durch die Capillarität erzeugten Curve der *untere* Rand als Gränze der Flüssigkeit beim Ablesen zu gelten habe. Fig. 17.

Alle oben beschriebenen Instrumente sind sehr genau und elegant gearbeitet von Herrn Mechanikus *A. Greiner* in München zu beziehen, der dieselben zu sehr mässigen Preisen liefert.

Ein für die in der zoochemischen Analyse Anwendung findenden Titrirmethoden hinreichender Apparat, bestehend in einem Standcylinder à 500 C. C. sammt Stativ, zwei Buretten à 10 und 50 C. C. und zwei Pipetten à 10 und 15 C. C., kömmt auf etwa 11 fl. oder 6 Rthlr. zu stehen.

§. 8.

Von einigen besonderen zur Voruntersuchung gehörigen Operationen.

Wir rechnen hieher die Bestimmung des specifischen Gewichts, eine Operation, die bei jeder genaueren, namentlich quantitativen Untersuchung thierischer Flüssigkeiten ausgeführt wird, ferner einige andere zur Voruntersuchung organischer und thierischer Körper gehörige Operationen, die vorzüglich da Anwendung finden, wo die Natur des fraglichen Körpers, oder der fraglichen organischen Verbindung, sowie seine Zusammensetzung im Allgemeinen ermittelt werden soll, nämlich: die Prüfung organischer Körper auf Stickstoff, auf Schwefel, auf Phosphor, auf anorganische Substanzen, auf organische Natur.

§ 9.

A. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten geschieht wie bekannt am Schnellsten durch Aräometer, und es

findet diese Methode auch in der Technik und wo es sich darum handelt, nur ungefähr die Dichtigkeit einer Säure, einer Lauge, einer Zuckerlösung, eines Weingeists u. s. w. zu ermitteln, allgemeine Anwendung. Wo es sich aber um wissenschaftliche Genauigkeit handelt, ist sie nicht brauchbar, da die Aräometer nicht empfindlich genug sind, um sehr geringe Dichtigkeitsunterschiede anzugeben, und man, um einige Sicherheit zu erzielen, für die verschiedenen Flüssigkeiten auch verschiedene eigens dafür berechnete Aräometer verfertigen lassen müsste, was natürlich kostspielig, unbequem, und sogar nicht immer ausführbar wäre.

Aus diesen Gründen macht man auch in der Regel von dieser Methode bei der Dichtigkeitsbestimmung thierischer Flüssigkeiten keinen Gebrauch, und benützt ein Verfahren, welches zwar nicht so rasche, aber bei richtiger Ausführung *sehr genaue* Resultate gibt, kaum unbequemer ist, und dazu den Vortheil besitzt, ausser einem Fläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, oder einem billig und leicht zu erhaltenden eigens eingerichteten solchen Fläschchen: einem Piknometer, keine Apparate nöthig zu machen, und viel weniger Flüssigkeit zu erfordern, wie die aräometrische Methode.

Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit erfährt, wenn man das absolute Gewicht eines bestimmten Volumens der fraglichen Flüssigkeit durch das absolute Gewicht eines genau gleichen Volumens destillirten Wassers dividirt.

Die Ausführung geschieht folgendermassen:

Ein Fläschchen von weissem Glase mit vollkommen luftdicht schliessendem gut eingeriebenem Glasstöpsel, und von beliebigem Rauminhalt*), es mag etwa 30—60 Grammes destillirten Wassers fassen, wird sorgfältig gereinigt, getrocknet, und leer auf einer feinziehenden Wage genau gewogen. Man notirt das Gewicht, füllt nun das Fläschchen mit destillirtem Wasser gestrichen voll, und entfernt durch Aufklopfen desselben auf die Unterlage und durch Klopfen mit dem Finger etwa noch in selbem befindliche Luftblasen; nun drückt man mit rascher Bewegung den Stöpsel luftdicht ein, sieht nach, ob sich keine Luftblasen mit eingeschlossen haben, in welchem Falle man wieder öffnen, neuerdings Wasser aufgiessen, und wie oben verfahren müsste, und trocknet nun das Fläschchen sorgfältig, anfangs mit einem reinen leinenen Lappen, zuletzt mit Filtrirpapier von Aussen ab. Ist diess geschehen, so bringt man es auf die Wage, und wägt wie-

*) Im Handel kommen solche Fläschchen vor, die nach der Angabe genau 1000 oder 500 Gran fassen sollen, was, wenn diess wirklich immer der Fall wäre, die Berechnung sehr vereinfachen würde. Allein man kann sich nie auf ihre Genauigkeit verlassen, und muss sie immer genau controlliren.

der. Zieht man von dem so erhaltenen Gewicht des Fläschchens mit destillirtem Wasser das bereits bekannte des leeren Fläschchens ab, so erhält man genau das absolute Gewicht jenes Volumens destillirten Wassers, welches das Fläschchen zu fassen vermag. Man notirt sich dieses Gewicht ein für allemal.

Ist nun das specifische Gewicht irgend einer thierischen Flüssigkeit zu bestimmen, so füllt man das wieder entleerte und getrocknete (oder um das anhängende Wasser zu entfernen, mit der zu prüfenden Flüssigkeit wiederholt ausgespülte) Fläschchen mit den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln mit der Flüssigkeit an, verschliesst, trocknet wie oben von aussen ab, und wägt; zieht man von dem so gefundenen Gewicht des Fläschchens sammt der Flüssigkeit jenes des leeren Fläschchens ab, so erhält man genau das absolute Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches genau dem Volumen der im obigen Versuch bestimmten Menge destillirten Wassers entspricht. Man hat nun dieses letztere absolute Gewicht durch das bereits bekannte des destillirten Wassers zu theilen, und erhält als Quotienten das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

Zur Erläuterung möge folgendes Beispiel dienen:

Das leere Fläschchen wiegt: 89,903 Grm.
Das Fläschchen mit destillirtem Wasser 152,087 Grm.

152,087 Grm.
davon ab 89,903 „
62,184 Grm. destillirtes Wasser.

Das Fläschchen mit *Milch* gefüllt wiegt:

153,886 Grm.
Fläschchen 89,903 „
63,983 Grm. Milch.

Man hat also jetzt die Proportion:

62,184 : 63,983 = 1000 das spec. Gew. des Wassers : x

$$\frac{63,983 \times 1000}{62,184} = 1028,9.$$

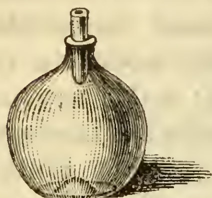
Das specifische Gewicht dieser Milch wäre demnach = 1028,9, jenes des Wassers zu 1000 angenommen.

Vorzuziehen ist es, statt eines gewöhnlichen Fläschchens sich zur Dichtigkeitsbestimmung von Flüssigkeiten eines sogenannten *Piknometers* zu bedienen. Es sind diess halbkugelförmige oder kugelförmige Gläschen mit enger Oeffnung, welche durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen sind, der aus einem Stücke einer Thermometerröhre verfertigt, von einem feinen Haarröhrchen durchbohrt wird.

Diese Fläschchen wiegen sehr leicht, 4—6 Grm., fassen eine *verhältnissmässig* bedeutende Menge Flüssigkeit 20—30 Grm.,

und verhüten das Eingeschlossenwerden von Luftblasen, sowie das Zerspringen des Gefässes bei etwaiger Erwärmung, indem ein Theil der Flüssigkeit durch das feine Haarröhrchen austreten kann.

Fig. 18.



Beim Gebrauche füllt man sie mit einem kleinen Trichter, setzt dann den Stöpsel vorsichtig auf, und drückt ihn ein, wobei die überschüssige Flüssigkeit, Luft und dergl., durch das Haarröhrchen austritt. Man trocknet das Gläschen ab, indem man die freie Oeffnung mit dem Finger verschliesst, und trägt es so zur Wage.

Fig. 18. stellt ein solches Piknometer in etwas verjüngtem Massstabe dar.

Statt desselben bedient man sich wohl auch enghalsiger Glasballons, die am Halse einen Diamantstrich haben, oder deren Mündung durch eine aufgeschliffene kleine Glasscheibe luftdicht geschlossen werden kann.

Das Gewicht des Piknometers mit destillirtem Wasser erfährt man, wie oben gezeigt, ein für allemal; doch ist es gut, von Zeit zu Zeit nachzuwägen, um zu erfahren, ob in Folge von Ausbrechen kleiner Splitterchen, von geritzten Stellen u. dgl. sich das Gewicht nicht etwa geändert hat.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts muss wegen der allgemeinen Eigenschaft aller Körper, ganz besonders aber der Flüssigkeiten, sich in der Wärme auszudehnen, auf die Temperatur der umgebenden Luft bei den Wägungen Rücksicht genommen, und wo es auf absolute Genauigkeit ankäme, die erforderliche Reduction ausgeführt, und immer die Temperatur angegeben werden, bei welcher das specifische Gewicht des Wassers = 1 gesetzt worden ist.

Die folgenden Tabellen geben das specifische Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturgraden an, wobei in der ersten Tabelle das Volumen des Wassers und sein spec. Gewicht bei 0° und in der zweiten bei der grössten Dichtigkeit des Wassers: + 4° C. gleich 1,0000 gesetzt sind.

I.			II.		
Temp.	Volum.	Spec. Gew.	Temp.	Volum.	Spec. Gew.
0°	1,00000	1,00000	0°	1,00010	0,99989
1	0,99995	1,00005	1	1,00006	0,99994
2	0,99992	1,00008	2	1,00003	0,99997
3	0,99989	1,00010	3	1,00001	0,99999
4	0,99989	1,00011	4	1,00000	1,00000
5	0,99989	1,00010	5	1,000005	0,999995
6	0,99991	1,00008	6	1,00002	0,99997

I. II.

Temp.	Volum.	Spec. Gew.	Temp.	Volum.	Spec. Gew.
7	0,99994	1,00005	7	1,00005	0,99994
8	0,99998	1,00001	8	1,00009	0,99990
9	1,00004	0,99995	9	1,00015	0,99984
10	1,00011	0,99989	10	1,00022	0,99978
11	1,00018	0,99981	11	1,00029	0,99970
12	1,00028	0,99971	12	1,00038	0,99961
13	1,00038	0,99961	13	1,00049	0,99950
14	1,00049	0,99950	14	1,00060	0,99939
15	1,00062	0,99937	15	1,00073	0,99926
16	1,00076	0,99923	16	1,00087	0,99912
17	1,00091	0,99908	17	1,00102	0,99897
18	1,00108	0,99892	18	1,00118	0,99881
19	1,00125	0,99874	19	1,00136	0,99863
20	1,00144	0,99856	20	1,00154	0,99845
21	1,00163	0,99836	21	1,00175	0,99825
22	1,00184	0,99815	22	1,00195	0,99804
23	1,00206	0,99793	23	1,00217	0,99783
24	1,00229	0,99771	24	1,00240	0,99760
25	1,00254	0,99746	25	1,00264	0,99735
26	1,00279	0,99721	26	1,00290	0,99710
27	1,00306	0,99695	27	1,00316	0,99684
28	1,00333	0,99667	28	1,00344	0,99657
29	1,00361	0,99639	29	1,00372	0,99628
30	1,00391	0,99610	30	1,00402	0,99599

Fig. 19.



In gewissen Fällen ist es für den Arzt von Interesse, das specifische Gewicht des *Harns* längere Zeit hindurch von Tag zu Tag zu ermitteln. Hier handelt es sich gewöhnlich nicht um absolute Genauigkeit, sondern nur darum, merkliche Zu- oder Abnahme der Dichtigkeit kennen zu lernen. In solchen Fällen können wegen der Bequemlichkeit und des Zeitgewinnes wegen die sogenannten *Urometer* Anwendung finden. Dieselben sind *Aräometer*, modificirt namentlich in ihren Dimensionen für die Dichtigkeitsbestimmung auch kleinerer Mengen Harns. Fig. 19. stellt ein solches Urometer sammt dem dazu für den Harn nöthigen Cylinder dar.

Die Scalen dieser Urometer, gewöhnlich bis zu einem spec. Gew. von 1,040 reichend, beziehen sich auf Wasser = 1 bei 4° C.

seiner grössten Dichtigkeit. Zeigt also ein beliebiger Harn am Urometer ein spec. Gew. von 1,020, so will das sagen, dass er um 0,020 Grm. schwerer ist wie ein gleiches Volumen destillirtes Wasser. Solche Urometer können gut und billig von allen soliden Mechanikern bezogen werden.

Viel seltener kömmt bei zoochemischen Untersuchungen die Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper vor; doch wünscht man sie zuweilen bei Gallen-, Blasensteinen und anderen Concretionen, bei Knochen und dgl. vorzunehmen. Man führt sie entweder mit der *hydrostatischen Wage,* oder in ähnlicher Weise aus, wie die von Flüssigkeiten.

Die hydrostatische Wage dürfte bei Dichtigkeitsbestimmungen thierischer Körper kaum Anwendung finden, im Uebrigen ist das Verfahren der Dichtigkeitsbestimmung fester Körper mittelst der hydrostatischen Wage in allen Lehrbüchern der Physik genau beschrieben, auf die wir verweisen müssen.

Eine bequemere Methode ist folgende:

Man nimmt ein Glasfläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, tarirt es, und ermittelt ganz genau so, wie bei der specifischen Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten angegeben wurde, wie viel Wasser dasselbe bei einer bestimmten Temperatur fassen kann. Man wägt dann den Körper, dessen spec. Gewicht bestimmt werden soll, und der in kleinen Stückchen oder in Pulver vorliegen muss, auf einer gewöhnlichen Wage in der Luft, gibt ihn hierauf in das Fläschchen, füllt dasselbe mit destillirtem Wasser, und bestimmt das Gewicht seines Inhalts. Durch den Körper ist Wasser aus dem Fläschchen verdrängt, und zwar gerade so viel als sein Volumen beträgt, d. h. mit andern Worten ein ihm gleiches Volumen Wasser. Das Gewicht des Fläschchens mit Wasser und Körper wird also geringer sein, als das Gewicht des Fläschchens mit Wasser plus dem Gewicht des in der Luft gewogenen Körpers. Zieht man daher jenes von diesem ab, so erhält man als Differenz das Gewicht eines der Substanz entsprechenden Volumens Wasser, und die Berechnung ist auf die obige Formel zurückgeführt.

Bezeichnen wir das Gewicht des verdrängten Wassers mit a.

Jenes des Körpers in der Luft gewogen mit b.

So haben wir

$$\frac{b \times 1000}{a} = x \text{ spec. Gew.}$$

Hier muss man, wenn der Körper in Wasser löslich ist, eine andere passende Flüssigkeit wählen, deren specifisches Gewicht vorher zu bestimmen ist.

Bei allen Dichtigkeitsbestimmungen fester Körper muss man

darauf sehen, dass dem Körper in der Flüssigkeit keine Luftblasen anhängen. Man sucht solche durch Abstreifen mit einem Platindraht oder dergl. zu entfernen, oder man wartet so lange, bis sie sich von selbst abgelöst haben.

Auch bei der spec. Gewichtsbestimmung fester Körper sind bei genauen Resultaten die Correctionen der Temperatur nöthig.

§. 10.

B. Prüfung auf Stickstoff.

Die im Thierreich vorkommenden oder aus diesem entstehenden organischen Verbindungen sind, wie bereits in der Einleitung angeführt, theils quaternär, theils ternär zusammengesetzt. (Nur die Oxalsäure ist eine binäre Verbindung.) Eine grosse Zahl derselben enthält *Stickstoff*, andere sind *stickstofffrei*, einige enthalten auch Schwefel und Phosphor. Wenn man einen unbekannten organischen, bei der zoochemischen Analyse gefundenen Körper vor sich hat, so kann es in einzelnen Fällen über seine Natur Aufschluss geben, wenn man ermittelt, ob er stickstoffhaltig oder frei von Stickstoff ist.

1) Körper, welche einigermassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trockenen Rose'schen Röhre vor, und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird selbes gebräunt. Ist der Körper stickstofffrei, so entwickelt er beim Erhitzen einen minder unangenehmen, zuweilen sogar aromatischen Geruch, und ein befeuchtetes Lacmuspapier wird durch die sich entwickelnden sauren Destillationsproducte meist geröthet.

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit *Natronkalk*, einem Gemenge von caustischem Natron und caustichem Kalk, und erhitzt in einer trockenen Rose'schen Röhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt, welches entweicht, und ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydul-Lösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt. Mann kann auch eine grössere Menge der Mischung in einem kurzen Rohre mit einem Ueberschuss von Natronkalk erhitzen, die Verbrennungsproducte in verdünnter Salzsäure auffangen, die Salzsäure im Wasserbad abdampfen, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnehmen, und die Lösung mit Platinchlorid und Alcohol versetzen. Entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so war die Substanz stickstofffrei.

3) Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium oder Natrium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand *nach völligem Verbrennen alles Kaliums* mit wenig

Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue Färbung, oder ein blauer Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, *Cyankalium* entsteht.

§. 11.

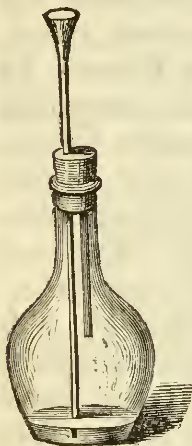
C. Prüfung auf Schwefel.

1) Feste Substanzen mengt man innig mit etwas reiner Soda und Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmählig ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, und prüft die Lösung nach vorhergegangenem Ansäuren mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

Flüssigkeiten behandelt man mit rauchender Salpetersäure, oder mit einer Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung wie oben. In beiden Fällen muss man bei dieser Methode sich vorher überzeugen, ob die fragliche Substanz sowohl, wie auch die angewendeten Reagentien *keine schwefelsaure Salze* enthalten.

2) Man kocht die Substanz mit starker Kalilauge, und verdampft sie damit bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit ein wenig Wasser auf, bringt die Lösung in einen Kolben, in dessen Mündung mittelst eines durchbohrten Korks eine bis unter das Niveau der Flüssigkeit reichende Trichterröhre gepasst ist, und befestigt an den Kork einen mit Bleizuckerlösung getränkten und mit ein paar Tropfen kohlensauren Ammoniaks betupften Papierstreifen so, dass er frei in den Hals des Kolbens herabhängt. Man giesst nun, nachdem man sich überzeugt, dass der Kork *nicht* luftdicht schliesst, durch die Trichterröhre langsam verdünnte Salzsäure ein und beobachtet, ob der Papierstreifen sich bräunt. Ist letzteres der Fall, so war die Substanz schwefelhaltig. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass bei längerem Erhitzen mit starken Alkalien sich der Schwefel zum Theil in Schwefelalkali verwandelt, welches mit Säuren behandelt, Schwefelwasserstoff entwickelt. Fig. 20. versinnlicht den Apparat.

Fig. 20.



3) Bei nicht zu geringem Schwefelgehalte eignet sich auch folgende Methode zur Entdeckung des Schwefels. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkmehl, und der auf Schwefel zu prüfenden Substanz, und glüht auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt

dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium zu; war Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben; gewöhnlich tritt zuerst eine rothe Färbung ein, die immer intensiver wird, dann einen Stich in's Blaue annehmend, purpurn wird, und endlich in ein sehr intensives Lasurblau übergeht; allmählich verliert die Flüssigkeit ihre Farbe gänzlich.

§. 12.

D. Prüfung auf Phosphor.

Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel durch Soda mit Salpeter, oder rauchender Salpetersäure, und prüft die erhaltene Lösung auf Popsphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia, oder mit Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron. Hat man mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure grossentheils durch Verdampfen.

§. 13.

E. Prüfung auf Mineralstoffe.

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf einem Platinblech, und beobachtet ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinblechs, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. Bleibt ein Rückstand, so sind Mineralstoffe zugegen.

§. 14.

F. Prüfung auf die organische Natur einer Substanz.

Zuweilen kann die Frage entstehen, ob eine im Thierkörper aufgefundene Substanz: eine Concretion oder dgl. anorganischer Natur ist, oder auch organische Bestandtheile enthält. Das einfachste und bei Weitem in den meisten Fällen zum gewünschten Zweck führende Mittel besteht darin, dass man die fragliche Substanz, wie oben, auf dem Platinblech erhitzt; bleibt sie unverändert, so ist etwas Organisches nicht zugegen. Schwärzt sie sich aber, bläht sich auf, stösst Dämpfe aus, und hinterlässt *Kohle*, so ist es entschieden, dass sie organische Bestandtheile enthält.

Dieses Mittel lässt nur dann im Stich, wenn man es mit organischen Substanzen zu thun hat, die *sehr* flüchtig sind, und sich bei verhältnissmässig niederer Temperatur schon unzersetzt ver-

flüchtigen, oder sublimiren. Solche scheiden aber beim Erhitzen ebenfalls Kohle ab, wenn sie durch lange weissglühende Röhren geleitet werden.

Im Thierreich dürfte man kaum auf solche stossen, und ihre organische Natur zu ermitteln haben.

ZWEITER ABSCHNITT.

Von den bei zoochemischen Untersuchungen in Anwendung kommenden Reagentien.

§. 15.

Die bei zoochemischen Untersuchungen in Gebrauch kommenden Reagentien sind im Wesentlichen dieselben, die bei anorganischen Analysen nöthig sind, eben alle jene, die in einem wohleingerichteten Laboratorium nicht fehlen dürfen. Da Bereitung, Eigenschaften und Gebrauch dieser Reagentien, von der anorganischen Analyse her, als bekannt vorausgesetzt werden müssen, überdiess dieses Kapitel in: *Fresenius:* Qualitative Analyse etc. in Bezug auf Bereitung und Eigenschaften der Reagentien ausführlich abgehandelt ist, so soll in dem vorliegenden Abschnitte nur der Gebrauch, d. h. die Fälle, wo die einzelnen Reagentien für die zoochemische Analyse besonders Anwendung finden, erörtert werden.

Zu diesem Zwecke theilen wir die Reagentien ein in: a. Indifferente Stoffe, b. Säuren, c. Basen, d. Salze.

a. Indifferente Stoffe.

1. Wasser.

Das Wasser, dessen man sich zu chemischen Untersuchungen überhaupt bedient, ist bekanntlich destillirtes. Im Nothfall kann es durch Regenwasser ersetzt werden. Nie soll man aber, wo es sich um qualitative oder quantitative Ermittlung bestimmter Stoffe handelt, Brunnenwasser in Anwendung ziehen.

Das Wasser wird in der zoochemischen Analyse vorzugsweise als *Lösungsmittel* benützt, und zwar sind gewisse Stoffe in kaltem und heissem Wasser löslich, wie Harnstoff, Traubenzucker, Milchsäure, Taurin u. a. m., andere dagegen nur in kaltem, wie die lösliche Modification des Albumins, wieder andere nur in heissem, wie harnsaure Salze, die Leimarten.

In seltenen Fällen kann aber das Wasser auch als *Fällungsmittel* Anwendung finden, so für die in Alcohol löslichen Fette und Fettsäuren, die harzartigen Säuren der Galle u. s. w.

2. Alcohol.

Man gebraucht bei zoochemischen Untersuchungen:

1. absoluten Alcohol, von 0,792 sp. Gew. und
2. wasserhaltigen, aber starken Alcohol von 0,83 spec. Gew. den sogenannten Spiritus vini rectificatissimus der Apotheken; derselbe kann nach Bedarf mit Wasser beliebig verdünnt werden.

Der Alcohol dient in der zoochemischen Analyse als *Lösungsmittel:* für Harnstoff, Gallenfarbstoff, die Gallensäuren, Traubenzucker, wenn er *sehr verdünnt* ist auch für Milchzucker, Allantoin, Milchsäure und andere Stoffe mehr; in *kochendem Alcohol* lösen sich, und fallen beim Erkalten ganz oder zum Theil wieder heraus: die meisten Fette und Fettsäuren, Cholestearin.

Als *Fällungsmittel* dient er für die löslichen Modificationen der eiweissartigen Körper, Schleim u. a. m.

3. Aether.

Für die meisten Fälle ist der officinelle Aether ausreichend. Er dient namentlich als *Lösungsmittel* für die Fette, gefällt werden dadurch gewisse Gallenstoffe.

4. Jodlösung.

Man benützt *Jodtinctur,* und eine *wässerige Jodlösung;* letztere bereitet unter Beihülfe von Jodkalium. Das Jod dient als Erkennungsmittel des Amylums, welches dadurch blau, und des Dextrins, welches dadurch rosenroth gefärbt wird.

b. Säuren.

5. Salzsäure.

Es genügt eine concentrirte Säure von 1,12 spec. Gew., welche zu einzelnen Zwecken mit Wasser beliebig verdünnt werden kann.

Man benützt sie als Lösungsmittel für die unlöslichen Modificationen der eiweissartigen Körper, für die Aschenbestandtheile organischer Körper etc., und als Fällungsmittel für Hippursäure, Harnsäure, fettsaure Salze (Seifen), welche dadurch zersetzt werden, für die löslichen Modificationen der eiweissartigen Körper, als Erkennungsmittel des Ammoniaks u. s. w.

6. Salpetersäure.

Man muss concentrirte reine, und verdünnte Salpetersäure in Bereitschaft haben.

Sie dient zur Darstellung des Harnstoffs, zur Nachweisung des Gallenfarbstoffs, zur Erkennung der Harnsäure, zum Einäschern, und als Fällungsmittel für lösliches Eiweiss, Casein, Harnsäure etc.

Salpeter-Salzsäure findet in der zoochemischen Analyse für gewöhnlich keine Anwendung.

7. Schwefelsäure.

Man bedient sich der verdünnten und der concentrirten reinen Schwefelsäure.

Sie wird gebraucht zur Zerlegung der Salze der flüchtigen Säuren, zur Erkennung des Zuckers und der Galle, zur Fällung verschiedener Stoffe u. s. w. Durch Schwefelsäure werden nahezu dieselben Stoffe gefällt, die durch Salpeter- und Salzsäure gefällt werden.

8. Phosphorsäure.

Findet als fixe, geruchlose und schwer zersetzbare Säure Anwendung zur Entbindung flüchtiger Säuren aus ihren Salzen.

9. Essigsäure.

Sie ist eine der bei zoochemischen Analysen am Häufigsten in Anwendung kommenden Säuren. Für die meisten Fälle bedarf man eine mässig verdünnte Essigsäure.

Sie dient zur Auflösung der geronnenen eiweissartigen Körper, zur Fällung des Caseins, des Schleims, zur Beförderung der Coagulation des Eiweisses, zur Fällung des Schleims und Pyins, zur Fällung der Harnsäure u. s. w.

10. Oxalsäure.

Ist in wässriger Lösung und krystallisirt vorräthig zu halten. In Lösung dient sie zur Erkennung der Kalksalze, zur Darstellung des Harnstoffs; einer Lösung von Oxalsäure in starkem Alcohol bedarf man zur Isolirung der Milchsäure im Harn.

11. Weinsäure.

Ist krystallisirt vorräthig zu halten, da sie in wässriger Lösung sich unter Schimmelbildung sehr bald zersetzt.

Die Weinsäure wird in der zoochemischen Analyse fast nur zur Erkennung der Kalisalze angewendet.

12. Gerbsäure.

Man benützt Infusum Gallarum, oder je nach Umständen Gallustinctur zur Erkennung des Leims und der Eisenoxydsalze.

c. *Basen.*

13. Kali.

Man muss Kalilauge (von 1,30) und Aetzkali in Stücken in Bereitschaft haben.

Es dient zur Auflösung der geronnenen, eiweissartigen Körper, der Harn- und Hippursäure etc., zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure, zum Verseifen der Fette, zur Entdeckung des Ammoniaks, zur Darstellung zahlreicher thierischer Zersetzungsproducte, zur Ermittlung des Traubenzuckers.

14. Ammoniak.

Als Lösungsmittel, zum Neutralisiren saurer Flüssigkeiten, zur Erkennung der Harnsäure, zur Fällung phosphorsaurer Erden etc. angewandt.

15. Aetzkalk.

Zur Bestimmung der Kohlensäure, zur Entdeckung des Ammoniaks und Stickstoffs, zur Darstellung der Harnsäure, des Guanins, der Hippursäure etc. theils als Pulver gelöscht, theils als Aqua Calcis, oder Kalkmilch in Anwendung.

16. Aetzbaryt.

In Lösung dient er zur Bestimmung der Kohlensäure, und zur Darstellung einiger Zersetzungsproducte, sowie zur Ausfällung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Harnsäure aus dem Harn.

d. *Salze.*

17. Kohlensaures Kali.

Ist zur Neutralisation saurer Flüssigkeiten, zur Fällung von Basen, zur Auflösung einiger Stoffe in Anwendung.

18. Kohlensaures Natron.

Dient zu denselben Zwecken, sowie zur Prüfung auf die Ausfällung des Harnstoffs bei der Titrirmethode.

19. Schwefelsaures Natron.

Dient in kalt gesättigter Lösung zur Bestimmung der Blutkörperchen nach *Dumas*, sowie zur Titrirung gewisser Probeflüssigkeiten für den Harn.

20. Phosphorsaures Natron.

Dient zur Ermittlung der Magnesiasalze, sowie bei gewissen Maassanalysen.

21. Chlornatrium.

Man hat eine kalt gesättigte und verdünnte Lösungen von bestimmten Gehalt zu gewissen Maassanalysen nöthig.

22. Kohlensaures Ammoniak.

Dient zu denselben Zwecken wie die fixen kohlensauren Alkalien.

23. Molybdänsaures Ammoniak.

Ein sehr empfindliches Reagens zum Nachweis der Phosphorsäure.

24. Oxalsaures Ammoniak.

Dient zur Nachweisung des Kalks und in der quantitativen Analyse zur Bestimmung desselben.

25. Harnstoff.

Harnstofflösungen von bestimmten Gehalt sind nöthig zur Titrirung der Probeflüssigkeiten für die Kochsalz- und Harnstoffbestimmung im Harn.

26. Schwefelsaure Magnesia.

Dient zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn.

27. Kohlensaurer Kalk.

Wird zur Darstellung der Milch-, Butter-, Ameisensäure verwendet, sowie zu gewissen Neutralisationen.

28. Kohlensaurer Baryt.

Desgleichen.

29. Chlorbaryum.

Dient hauptsächlich zur Ausmittlung und Bestimmung der Schwefelsäure, zur Bestimmung des Harnstoffs nach *Bunsen*.

30. Salpetersaurer Baryt.

Eine kalt gesättigte Lösung findet bei gewissen Maassanalysen Anwendung, und eine titrirte Lösung desselben, sowie auch des obigen Reagens: des Chlorbaryums, dient zur Bestimmung der Schwefelsäure im Harn.

31. Alaunlösung.

Wird zur Nachweisung des Schleimstoffs, Chondrins und Pyins verwendet.

32. Eisenchlorid.

Man halte eine nicht zu concentrirte wässrige Lösung von sublimirtem säurefreien Eisenchlorid vorräthig. Das Eisenchlorid dient namentlich zur Entdeckung der Phosphorsäure, Essigsäure, und des Rhodankaliums, sowie bei der Bestimmung der Phosphor-

säure im Harn und ist zu letzterem Behufe in titrirter Lösung vorräthig zu halten.

33. Eisenvitriol.

Findet in der zoochemischen Analyse sehr beschränkte Anwendung. Dient zur Entdeckung der Cyanverbindungen.

34. Ferridcyankalium.

Dient zum Nachweis sämmtlicher Eisenoxydulsalze.

35. Ferrocyankalium.

Wird zur künstlichen Darstellung des Harnstoffs, zur Ermittlung der Eisenoxydsalze und des Kupfers angewendet, ferner zur Ermittlung eiweissartiger Körper in saurer Lösung.

36. Schwefelcyankalium.

Wird als empfindlichster Reagens zum Nachweis des Eisens angewandt.

37. Salpetersaures Silberoxyd.

Dient zur Entdeckung der Chlorverbindungen, und der dreibasischen Phosphorsäure, eine titrirte Lösung desselben ist zur Chlorbestimmung im Harn vorräthig zu halten.

38. Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Findet in der zoochemischen Analyse nur beschränkte Anwendung. Es dient zur Bereitung des sogenannten salpetrigsauren Quecksilberoxyduls (*Millon's* Harnstoffbestimmung) und zur Bereitung reinen salpetersauren Quecksilberoxyds für die Titrirung des Harnstoffs und des Kochsalzes im Harn.

39. Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Salpetrige Säure haltendes wird nach *Millon* zum Nachweis der Proteineörper angewendet, *reines* dient in titrirter Lösung zur Harnstoff- und Kochsalzbestimmung.

40. Quecksilberchlorid.

Fällt viele organische Verbindungen, sehr vollständig Albumin, fällt die Fettsäuren aus ihren alcoholischen und ätherischen Lösungen (ebenfalls in Aether oder Alcohol gelöst).

Für gewöhnlich hält man es in wässriger Lösung vorräthig.

41. Zinkchlorür.

Dient zum Nachweise des Kreatinins, und um organischen Substanzen Wasser zu entziehen.

42. Schwefelsaures Kupferoxyd.

Hauptsächlich als Erkennungsmittel des Harnzuckers angewandt; eine titrirte Lösung desselben dient zur quantitativen Bestimmung des Zuckers.

43. Neutrales essigsaures Bleioxyd.

Es findet in der zoochemischen Analyse ziemlich ausgedehnte Anwendung. Man benützt es zur Fällung der Galle, mancher organischer Säuren, zur Trennung der Fettsäuren (der Oelsäure von den übrigen) und zu andern Zwecken mehr. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt die meisten eiweissartigen Körper und ihre Derivate.

44. Basisch-essigsaures Bleioxyd.

Namentlich bei der Zerlegung der Galle angewendet, fällt nahezu dieselben Stoffe wie neutrales essigsaures Bleioxyd.

45. Platinchlorid.

Dient zur Ermittlung und Bestimmung des Kali's, Ammoniaks, indirect des Stickstoffs und Harnstoffs.

46. Nitroprussidnatrium.

Dient zur Entdeckung des Schwefels in organischen Substanzen.

Ausser diesen Reagentien sind noch Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelwasserstoff-Ammoniak, Chlorwasser, Stärkekleister, einfaches und doppelt chromsaures Kali, Zinnchlorür, Gallussäure und Pyrogallussäure und die Löthrohrreagentien vorräthig zu halten.

Zu den nothwendigen Reagentien im weitesten Sinne gehören endlich noch: Blaues und geröthetes Lakmuspapier, und Curcumapapier.

DRITTER ABSCHNITT.

Von den bei zoochemischen Untersuchungen in Gebrauch kommenden Geräthschaften.

§. 16.

Sowie die zu zoochemischen Arbeiten nöthigen Reagentien im Wesentlichen dieselben sind, die man auch bei anorganischen Analysen benöthigt, so sind auch die Geräthschaften, die zu zoochemischen Arbeiten dienen, alle auch zu anorganisch-chemischen

Untersuchungen anwendbar. Gewisse Geräthschaften jedoch werden bei organischen Analysen viel häufiger in Anwendung gezogen, und sind zu solchen ganz besonders unentbehrlich. Wenn man zu einigermassen vollständigen zoochemischen Untersuchungen gut ausgerüstet sein will, so bedarf man folgende Geräthschaften:

1) Eine Anzahl *Proberöhren,* auch Rose'sche Röhren genannt, von etwa 12—14 Centimetr. Länge in einem passenden Stativ von Holz oder Blech. Sie dienen zum Reagiren, wenn dabei zugleich Erwärmung nöthig wird. Sie müssen von weissem Glase, dünnwandig und gut abgekühlt sein, da sie sonst sehr gerne springen.

2) *Reagirgläschen* in Form von *Liqueurgläschen,* etwa 1—2 Dutzend. Sie sind zu einigen Reactionen sehr zweckmässig, können aber natürlich nicht erwärmt werden.

3) Einen bis zwei Einsätze *Becherglässer* von etwa 1/2 Unze bis 12 Unzen Inhalt. Sie müssen von weissem böhmischen Glase, dünn und gleichwandig gefertigt sein, um Erwärmung zu vertragen.

4) *Cylindergläser* mit Aussguss, von verschiedener Grösse. Dieselben sind zu Fällungen u. dgl. sehr geeignet, dürfen aber wegen ihres dicken Bodens nicht erwärmt werden.

5) Grössere und kleinere *Zuckergläser, Flasche*n mit und ohne eingeriebenen Glasstöpsel, *Töpfe* von Steingut zur Aufnahme und Aufbewahrung grösserer Quantitäten von Stoffen.

6) Sogenannte *Setzkolben,* d. h. Glaskolben von verschiedener Grösse und flachem Boden. Sie müssen, da sie zum Erhitzen von Flüssigkeiten dienen, sehr dünnwandig und gut abgekühlt sein; auch ist es sehr zweckmässig, wenn sie an ihrer Mündung mit einem Bande, d. h. mit einer Fassung versehen sind, wodurch sie mehr Festigkeit erlangen, und das luftdichte Einpassen von Korken erleichtert wird.

7) Mehrere *Retorten* und *Vorlagen* von verschiedener Grösse, zum Theil tubulirt, zu Destillationen.

8) *Glastrichter* von verschiedener Grösse.

9) *Glasstäbe* und *Glasröhren* von verschiedener Grösse.

10) Einige *Wulf'sche Flaschen* mit zwei Tubulaturen, zur Entwicklung von Gasen sehr geeignet.

11) Eine *Spritzflasche* zum Auswaschen von Flüssigkeiten mit Wasser, aus einem dünnwandigen Kolben gefertigt, um das Wasser erhitzen zu können, und eine kleinere, die mit Alcohol oder Aether gefüllt wird.

12) Mehrere *Uhrgläser* von verschiedener Grösse.

13) Eine bis zwei *Glaspipetten* zum Abheben von Flüssigkeiten. Sie bestehen aus einer im rechten Winkel gebogenen dünnen Glasröhre, deren einer Schenkel in eine feine, aber offene Spitze ausgezogen ist, während derselbe Schenkel nahe an der

Krümmungsstelle zu einer Kugel aufgeblasen wird. Die Art ihrer Anwendung ist als bekannt vorauszusetzen.

14) Eine sogenannte *Waschflasche* mit Waschröhrchen zum Auswaschen von Niederschlägen. Vgl. Fig. 27.

15) Ein *Piknometer* zur Bestimmung des specifischen Gewichts, vgl. Fig. 18.

16) *Abdampfschalen* von ächtem Porzellan von verschiedener Grösse, und mit oder ohne Stiel. Je flacher dieselben sind, desto besser eignen sie sich zum Abdampfen.

17) Mehrere *Porzellan-Glühschälchen;* sie sind von ächtem Porzellan verfertigt, müssen durchsichtig sein, und werden am Besten aus den Fabriken von Sèvres und von Berlin erhalten. Sie dienen vorzugsweise zum Einäschern, und werden bei zoochemischen Untersuchungen gerne statt des Platintiegels in Anwendung gezogen.

18) Zwei bis drei *Reibschalen* von *Porzellan* mit Pistill, zum Pulvern, Zerreiben etc., eine mit unglasirtem Boden. Gut ist es, wenn man auch einen kleinen *Achatmörser* zur Disposition hat.

19) Einen grösseren *Mörser von Messing.*

20) Einen bis zwei Einsätze *hessischer Schmelztiegel.*

21) Einen *Platintiegel;* ein etwa 2 Drachmen Flüssigkeit fassender ist hinreichend gross.

22) Ein Stück *Platinblech;* es dient, um geringe Mengen von Flüssigkeiten zu verdampfen, und zu sehen, ob sie einen Rückstand hinterlassen; um organische Substanzen zu verkohlen etc.

23) Einen *Platindraht* zu Löthrohrversuchen.

24) Eine *Pincette*, am Besten zum Sperren und mit Platinspitzen, und eine kleine *Tiegelzange.*

25) *Oefen*, sogenannte Pariser Thonöfen, oder eiserne mit eingehängter Sandkapelle und Dom, zu Destillationen, Abdampfungen oder Verkohlungen über oder im Kohlenfeuer. Die eisernen sind zweckmässig mit Thon gefüttert, und mit Asphaltfirniss überzogen.

26) Ein einfaches *Wasserbad*, vgl. Fig. 4. Es dient bekanntlich zum Abdampfen von Substanzen, die sich bei höherer Temperatur zersetzen. Wenn man es mit Sand füllt, wird es in ein *Sandbad* verwandelt. Es wird am Besten über der Weingeistlampe erhitzt. Auch das *Vogel'sche Wasserbad* ist zweckmässig. Vgl. Fig. 6.

27) Ein *Luftbad.* Die für zoochemische Analysen bei Weitem passendste Form ist die Fig. 5. abgebildete.

28) Einen *Schwefelsäure-* und einen *Chlorcalciumapparat.* Beide sind auf Fig. 10., 11. und 12. abgebildet. Ihr Gebrauch findet sich im Verlauf des Werks noch näher erörtert.

29) Eine Berzelius'sche *Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge.* Sie dient zum Glühen, Einäschern, auch wohl zum Kochen von Flüssigkeiten.

30) Eine *einfache Weingeistlampe* von Glas, am Besten mit eingeriebener metallener Dochthülse und übergreifendem Glasdeckel.

31) Ein *Löthrohr.*

32) Zwei *Thermometer,* eines bis auf 300° C. reichend, zum Einklemmen ins Luftbad bestimmt, ein zweites bis auf etwa 150° C. über 0 und 40° unter 0 reichend. Sehr zweckmässig ist es, wenn dasselbe eine doppelte Scala nach R. und C. trägt. Die Umwandlung der Grade ist aber sehr leicht. Die Umwandlung der Réaumurschen Grade in Celsiusgrade geschieht nach der Formel $\frac{5\ R}{4} = C$, und die Umwandlung der Celsiusgrade in Réaumur'sche nach der Formel $\frac{4\ C}{5} = Ré$.

33) Eine *Handluftpumpe.*

34) Eine *pneumatische Wanne* zum Auffangen von Gasen.

35) *Filtrirgestell, Holz-Ständer, Retortenhalter.*

36) *Filtrirpapier,* gewöhnliches, und wo möglich aschefreies sogenanntes *schwedisches.* Man kann durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure auch dem gewöhnlichen seine Aschenbestandtheile grösstentheils entziehen, es wird aber dadurch sehr brüchig.

37) *Zwei Wagen.* Eine gewöhnliche Apothekerwage mit Medicinalgewicht und eine feine mit französischem Grammegewicht. Vgl. §. 6.

38) Ein *Microscop.* Die vorzüglichsten werden bekanntlich von *Oberhäuser* in Paris, und *Schiek* in Berlin gefertigt.

Ausserdem gehören noch zu den Geräthschaften *Messer, Scheeren, Korkbohrer, Rundfeilen,* dergleichen *dreieckige, Korke, Triangel von Eisendraht,* Spatel von *Eisen, Porzellan, Colatorien, Tenakel* und endlich ein Titrirapparat, bestehend in einem Standcylinder à 500 CC. sammt Stativ, einem Litremass, 3 Buretten neuester Façon mit Quatschhahn à 10, 25 und 50 C.C. und 2 Pipetten à 10, und 15 CC.

Diess sind die wichtigsten Geräthschaften, die für zoochemische Untersuchungen erfordert werden; manche darunter können allerdings zur Noth entbehrt und durch einfachere ersetzt werden, dagegen können in bestimmten Fällen sogar noch mehr nöthig werden, so ist es z. B. gut, auch ohne die Ausführung von Elementaranalysen zu beabsichtigen, im Besitze Liebig'scher Kugelapparate zu sein, da selbe mannigfache Anwendung finden können.

Im Allgemeinen aber sind die angegebenen Apparate als die wichtigsten zu bezeichnen, wobei es übrigens sich nach den Zwecken, die erreicht werden sollen, richtet, welche entbehrt werden können. So dürfte zu den oberflächlichen gewöhnlichen qualitativen Untersuchungen, wie sie zu ärztlichen Zwecken ex tempore ausgeführt zu werden pflegen, die Hälfte der angegebenen Geräthschaften hinreichen, wohingegen derjenige, welcher sich mit zoo-

chemischen Untersuchungen ernstlich und gründlich beschäftigt, keine einzige derselben gerne vermissen, ja zuweilen genöthigt sein wird, ihre Zahl noch zu vermehren. So kann namentlich für gewisse Fälle, wo es sich darum handelt, Substanzen, z. B. mit Hefe versetzte Zuckerlösungen einer der Körperwärme entsprechenden Temperatur, oder einer zwischen 20 — 30° C. liegenden Temperatur auszusetzen, eine sogenannte Brutmaschine sehr gute Dienste leisten.

VIERTER ABSCHNITT.

Zusammensetzung, Eigenschaften, und Verhalten der bei zoochemischen Untersuchungen vorkommenden Verbindungen gegen Reagentien, und Anleitung zur Nachweisung derselben.

§. 17.

Die Ermittlung der chemischen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers setzt die Kenntniss der Eigenschaften dieser Bestandtheile voraus, indem ja gerade die Eigenschaften und das mehr oder minder characteristische Verhalten derselben es sind, die dem in die Sprache der Chemie Eingeweihten als die Lettern dieser Sprache erscheinen, durch deren folgerechte Aneinanderreihung er die Antwort auf die gestellte Frage findet.

Wer daher eine Substanz, mag dieselbe organischer oder anorganischer Natur sein, analysiren will, muss das Verhalten aller möglicherweise in der fraglichen Substanz enthaltenen chemischen Individuen gegen gewisse zur Ermittlung derselben dienende Reagentien, er muss die Formen und Verbindungen dieser chemischen Individuen, in welchen sie durch die Einwirkung der Reagentien sich den Sinnen darbieten, er muss endlich die Bedingungen kennen, unter welchen characteristische Einwirkungen der Reagentien stattfinden, und wenn er dadurch in den Stand gesetzt ist, das Terrain, auf welchem er sich, um zum gewünschten Ziele zu gelangen, bewegen muss, — zu beurtheilen, so wird er demungeachtet noch das Bedürfniss fühlen, sich über den *kürzesten* Weg zu diesem seinem Ziele, über die dabei zu vermeidenden Um- und Irrwege und über die nöthigen Reise-Vorsichtsmassregeln zu unterrichten.

Bereits in der Einleitung wurde erörtert, dass die im Thierreich vorkommenden oder aus diesem entstehenden organischen Verbindungen nicht immer ein so characteristisches Verhalten gegen Reagentien, nicht immer so bezeichnende sinnlich wahrnehmbare

Merkmale zeigen, um daraus mit voller Sicherheit erkannt zu werden; in solchen Fällen ist in letzter Instanz an die elementare Zusammensetzung zu recurriren, und wenn derjenige, der sich mit zoochemischen Untersuchungen beschäftigt, auch nicht selbst die dann erforderliche Elementaranalyse ausführt, so muss er jedenfalls, um das Resultat der von einem Andern ausgeführten würdigen zu können, die elementare Zusammensetzung der untersuchten Verbindung kennen.

Der vorliegende Abschnitt soll nun denjenigen, der sich mit der zoochemischen Analyse vertraut machen will, in den Stand setzen, die dazu nöthigen Vorkenntnisse sich zu erwerben, und sich mit der Zusammensetzung, den physicalischen Characteren, den chemischen Eigenschaften der im Thierreich vorkommenden organischen Verbindungen und ihrem characteristischen Verhalten gegen Reagentien bekannt zu machen, er soll ihm endlich die Anleitung geben, die einzelnen chemischen Verbindungen auf dem sichersten und kürzesten Wege auszumitteln.

Zu diesem Ende sind die hier in Betracht kommenden organischen Verbindungen in Gruppen gebracht worden, die zwar weit entfernt sind, einer wissenschaftlichen Systematik zu genügen, die aber gestatten werden, über unbestreitbar Verwandtes einen Ueberblick zu gewinnen, und so durch den Gegensatz der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten dem Gedächtnisse schärfere Anhaltspuncte darzubieten.

Erste Gruppe.

Eiweissartige Stoffe.

§. 18.

Sie kommen in Thierreich theils gelöst (in Wasser, zuweilen unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst, und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vor.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe etc.), und im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten Gewebe (unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen, Fasern) Theil.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in annähernd gleichen Gewichtsverhältnissen, ausserdem enhalten sie Schwefel und gewisse anorganische Salze (namentlich phosphorsauren Kalk, ob als *solchen* ist nicht entschieden), manche auch Phosphor.

Sie besitzen weder sauren noch basischen Character, sind nicht flüchtig und nicht krystallisirbar.

Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich (durch Kochen, Mineralsäuren, selbst Essigsäure) übergeführt werden.

Im frischgefällten Zustande sind sie weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und stellen sich unter dem Microscop als ein amorphes körniges Gerinnsel dar. Im getrockneten und gereinigten Zustande sind sie gelblich, hornartig durchscheinend, zu einem gelblichweissen Pulver zerreiblich, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alcohol, Aether und verdünnten Säuren.

Von *kaustischen Alkalien* werden sie sämmtlich zu gesättigtgelben Flüssigkeiten gelöst (unter theilweiser Zersetzung) und daraus durch Neutralisation mit Säuren wieder gefällt.

Concentrirte Essigsäure löst sie in der Wärme ebenfalls, *Ferro-* und *Ferridcyankalium* bewirkt in der essigsauren Lösung einen Niederschlag.

Concentrirte Salzsäure löst sie zu einer violettrothen Flüssigkeit.

Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteinsäure).

Jod bewirkt ebenfalls eine intensiv gelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Microscop).

Salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält, bewirkt damit eine rothe Färbung, beim Erwärmen bis auf 60—100^{0} C. (*Millon.*)

Man löst zu diesem Zwecke 1 Th. Quecksilber in 2 Th. einer $4^{1}/_{2}$ Aequ. Wasser enthaltendes Salpetersäure (Spec. Gew. 1,41) und erwärmt damit die auf eiweissartige Körper zu prüfende Substanz auf 60—100^{0}; worauf bei Gegenwart eiweissartiger Körper eine intensiv-rothe Färbung eintritt.

Mit Zucker und Schwefelsäure unter dem Microscop behandelt, färben sie sich schön purpurviolett. (*Schultze.*)

Die meisten *Metalloxyde* geben mit den eiweissartigen Körpern wenig characteristische schwer lösliche Verbindungen.

Auf dem Platinblech erhitzt, bräunen sie sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine voluminöse schwer verbrennliche Kohle, und endlich eine grauweisse, Kalk und Phosphorsäure nebst Spuren von andern Salzen enthaltende Asche.

Durch trockene Destillation, oxydirende Agentien (Säuren und Alkalien), sowie durch Fäulniss entstehen aus den eiweissartigen Körpern eine Menge von Zersetzungsproducten, worunter Ameisen- und Essigsäure, fette Säuren, Benzoësäure, Bittermandelöl, stickstoffhaltige flüchtige ölartige Körper, und krystallisirte stickstoffhaltige Verbindungen: Leucin und Tyrosin (s. d.).

Mulder glaubte aus den eiweissartigen und andern verwand-

ten Körpern eine Verbindung isolirt zu haben, die dieselbe Zusammensetzung besass, wie die eiweissartigen Körper, wenn wir davon ihren Schwefel- und Phosphorgehalt abziehen; diese schwefel- und phosphorfreie Verbindung nannte er Protein (von *πρωτεύω*, ich nehme den ersten Platz ein), und hielt sie für ein zusammengesetztes Radical, welches fähig sei, sich mit Schwefel, Phosphor, Amid u. s. w. zu verbinden, und so dann die verschiedenen eiweissartigen Körper und ihre Derivate darzustellen (*Proteinverbindungen*).

Neuere Untersuchungen haben es zweifelhaft gemacht, ob man das sogenannte Protein schwefelfrei erhalten könne, und es ist die Proteintheorie zur Controverse geworden.

Zur Gruppe der eiweissartigen oder Proteinkörper im Thierreich gehören: Albumin, Fibrin, Syntonin, Casein, Globulin, und Hämatokrystallin.

§ 19.

1. Eiweissstoff, Eiweiss, Albumin.

Zusammensetzung:	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	53,5
		Wasserstoff . .	7,0
		Stickstoff . . .	15,5
		Sauerstoff . . .	22,0
		Schwefel	1,6
		Phosphor	0,4
			100,0

Rationelle Formel: unbekannt.

Das Albumin ist einer der verbreitetsten Körper im Thierreich, und findet sich namentlich als beständiger und wesentlicher Bestandtheil aller sogenannten Ernährungsflüssigkeiten: so im Blute, Chylus und in der Lymphe, in allen serösen Flüssigkeiten, in den Flüssigkeiten des Fleisches und Zellgewebes, den Graaf'schen Bläschen, im Weissen des Ei's der Vögel, wahrscheinlich mit Casein gemengt auch im Eidotter (*Vitellin*), in der Amniosflüssigkeit u. s. w., pathologisch in Exsudaten, im Eiter, nicht selten im Harn etc. Das Weisse des Eies ist eine concentrirte Auflösung von Albumin in Wasser, eingeschlossen, wie der humor vitreus des Auges, in Zellen oder fächerige Räume, deren Wandungen ein äusserst zartes Gewebe darstellen. Wird das Weisse des Eies mit Wasser verdünnt und innig damit gemengt (durch Schütteln, Agitiren mit dem Glasstabe etc.), so fällt eine häutig-flockige weisse undurchsichtige Masse zu Boden, welche nichts Anderes ist, wie jenes die genannten Zellenwandungen bildende Häutchen. — Von dem Hühnereiweiss, inwoferne dieses gewissermassen Prototyp ist, hat das Albumin auch den Namen Eiweissstoff, ja sogar auch kurzweg Eiweiss erhalten.

Das Albumin findet sich in den genannten Flüssigkeiten und

Organen *aufgelöst*, und zwar in Wasser. Seine Auflösung scheint aber keineswegs durch das Wasser allein vermittelt zu werden, sondern mehr oder weniger von einem gewissen Salzgehalt des Wassers und namentlich von etwas freiem Alkali abzuhängen, welch letzteres nach vielen und sorgfältigen Untersuchungen von *Scherer* und *Lehmann* mit dem gewöhnlichen Eiweissstoff, wie er in thierischen Flüssigkeiten gelöst vorkömmt, constant verbunden erscheint. Wird diese Verbindung von Albumin mit Alkali (Natron oder Kali) durch Essigsäure zersetzt, so dass sich essigsaures Alkali bildet, und dann die Eiweisslösung stark mit Wasser verdünnt, so fällt der grösste Theil des Albumins unlöslich nieder, indem durch die starke Verdünnung mit Wasser die vorhandenen Salze ihre auflösende Kraft auf das Albumin einbüssen.

Ob Albumin auch *ungelöst* (festweich) im Organismus als Bestandtheil von Geweben vorkömmt, ist für den Augenblick nicht zu entscheiden, da uns die Mittel fehlen, die verschiedenen Species der Gruppe der eiweissartigen Körper im unlöslichen und geronnenen Zustande mit Bestimmtheit von einander zu unterscheiden.

Wird eine Eiweisslösung in einer Proberöhre über der Weingeistlampe *erwärmt*, so beginnt sie sich, wenn die Temperatur über 70° C. gestiegen ist, zu trüben, und zwar beginnt die Trübung an der Oberfläche der Flüssigkeit und pflanzt sich nach abwärts fort, bald darauf entsteht ein flockiges bei *reinen* Albuminlösungen weisses, sonst mehr oder weniger gefärbtes *Coagulum*, indem das Albumin durch *Erhitzen* in die unlösliche Modification übergeführt wird (Hartkochen der Eier) oder, mit andern Worten, indem es *gerinnt*. War die Albuminlösung sehr verdünnt, so erfolgt nur eine mehr oder minder starke Trübung, und auch diese erst gegen den Kochpunct. Nach längerem Kochen und nachherigem Stehenlassen der trüben Flüssigkeit setzen sich aber bisweilen dennoch deutliche Gerinnsel ab. Reagirte die Eiweisslösung alkalisch, so erfolgt in der Hitze nicht selten nur eine unbedeutende Trübung und der grösste Theil des Albumins bleibt gelöst. Setzt man aber vor dem Erhitzen so viel Essigsäure zu, dass das Alkali neutralisirt wird, und erhitzt dann, so erfolgt die Ausscheidung des Albumins vollständig und grobflockig. Man vermeide jedoch sorgfältig einen *Ueberschuss* der Säure, indem sonst die Gerinnung gar nicht eintritt, da das Albumin mittelst der freien Essigsäure dann auch beim Kochen gelöst bleibt. — Das durch Kochen entstehende Coagulum ist unlöslich in Wasser, unlöslich in Alcohol, Aether, und *unlöslich in verdünnten Säuren in der Kälte*. In der Wärme, nach längerem Kochen, wird es von Essigsäure, und namentlich von Salzsäure, von letzterer mit *rothblauer Farbe* aufgelöst.

Verdünnte Salpetersäure bewirkt in Eiweisslösungen unter

allen Umständen einen weissen Niederschlag von salpetersaurem Albumin, welcher in überschüssigem Wasser löslich ist.

Pyro- und *Metaphosphorsäure*, *Schwefel-* und *Salzsäure* bewirken ebenfalls Niederschläge.

Organische Säuren, namentlich Essigsäure, bewirken in Eiweisslösungen keine Fällung, auch wenn die Lösungen gekocht werden; setzt man jedoch zu diesen Lösungen *neutrale Alkalisalze*, wie schwefelsaures Natron, Kochsalz oder Salmiak in hinreichender Menge, so scheidet sich das Albumin in Flocken oder Klumpen aus.

Eine mit *Chlornatrium* oder einem andern neutralen Alkalisalz versetzte Lösung von Albumin wird durch *Phosphorsäure*, *Essigsäure* und andere Säuren gefällt. Bei diesen Fällungen ist die Temperatur von wesentlichem Einfluss. Die Fällung erfolgt bei um so niedrigerer Temperatur, je grösser die zugesetzte Salzmenge ist, und es ist eine um so geringere Säuremenge nöthig, um bei derselben Temperatur eine permanente Fällung zu erzeugen, je grösser die Salzmenge ist, welche der Albuminlösung zugesetzt war.

Die unter diesen Umständen gefällten Substanzen sind im Allgemeinen in kaltem Wasser löslich, und zwar um so leichter, bei einer je niedrigeren Temperatur sie gefällt wurden; sie lösen sich, wenn sie nicht durch längeres Verweilen an der Luft oder Austrocknen verändert sind, in Essigsäure und Phosphorsäure, unter gewissen Umständen selbst in Weingeist. *(Panum's Acidalbumin.)*

Gerbsäuren bewirken in Albuminlösungen Fällungen.

Leitet man in Eiweisslösungen einen Strom von *Kohlensäure*, so wird ein Theil des Albumins gefällt.

Alcohol bewirkt in nicht zu verdünnten Albuminlösungen eine Fällung; war dabei der Alcohol sehr wasserhaltig, so löst der Niederschlag in vielem Wasser sich wieder auf, im entgegengesetzten Falle ist das Albumin in den unlöslichen geronnenen Zustand übergegangen.

Die meisten *Metallsalze* (Kupfer, Blei, Quecksilber etc. etc.) schlagen das Albumin nieder, und zwar so, dass im Niederschlag entweder eine Verbindung eines basischen Salzes mit Albumin, oder ein Gemenge zweier Verbindungen enthalten ist, von denen die eine die Säure mit Albumin, die andere die Basis mit Albumin als Bestandtheile zu erkennen gibt. Auf der Unlöslichkeit der meisten dieser Verbindungen beruht die Wirksamkeit des Eiweisses als Gegengift bei Vergiftungen mit Metallsalzen (z. B. Sublimat).

Was das Verhalten des geronnenen Albumins im getrockneten Zustande anlangt, so gilt davon ganz genau das, was sich über das Verhalten der getrockneten eiweissartigen Körper im Allgemeinen weiter oben angegeben findet.

Als Modificationen des gewöhnlichen Albumins sind anzusehen:

Paralbumin: Von *Scherer* im Inhalt hydropischer Ovarien nachgewiesen.

Das Paralbumin wird aus der wässrigen Lösung durch Alcohol in körnigen Flocken gefällt; diese lösen sich in Wasser bei 35 ° C. in wenigen Stunden wieder auf, und geben dieselben Reactionen wie der vorher gelöste Körper.

Beim Kochen einer Lösung, welche *Scherer's* Paralbumin enthält, entsteht schwache Trübung; bei vorsichtigem Zusatz von *Essigsäure* zu der kochenden Flüssigkeit trübt sie sich stark, und es bilden sich Flocken, die Flüssigkeit bleibt aber trübe und lässt sich nicht klar filtriren. In der Kälte ist Essigsäure ohne Einwirkung.

Salpetersäure gibt in der Lösung eine reichliche im Ueberschuss der Säure unlösliche Fällung, *Salzsäure* nur im Ueberschuss zugesetzt eine Trübung, *Ferrocyankalium* bewirkt in der durch Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag. *Chromsäure*, *Quecksilberchlorid*, *basisch-essigsaures Bleioxyd* und *Gallustinctur* geben starke Fällungen.

Metalbumin nennt *Scherer* eine andere eiweissartige Substanz, welche er in einer durch Paracentese erhaltenen Flüssigkeit fand. Die Flüssigkeit war schleimig-zähe; in der verdünnten Flüssigkeit brachte *Salzsäure* oder *Essigsäure* keine Veränderung hervor; *Ferrocyankalium* gab in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung weder Trübung noch Fällung, in der mit Salzsäure angesäuerten nur langsam eine Trübung ohne Niederschlag; *Chromsäure* gab erst nach einiger Zeit ein gelbes Coagulum; *Quecksilberchlorid* und *Gallustinctur* gaben eine reichliche Fällung. Das durch *Weingeist* in der nicht verdünnten Flüssigkeit hervorgebrachte faserige Coagulum löste sich bei Digestion mit destillirtem Wasser vollständig auf. Bei dem Sieden der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit wurde dieselbe getrübt; bei Zusatz von Essigsäure während des Kochens trat nur Trübung, aber keine flockige Coagulation ein.

Das *Metalbumin* unterscheidet sich vom gewöhnlichen Albumin durch die Löslichkeit des durch Alcohol erzeugten Niederschlags in Wasser; von dem gewöhnlichen *und* dem Paralbumin dadurch, dass es durch Essigsäure und Ferrocyankalium nicht gefällt wird; von dem weiter unten abzuhandelnden Schleimstoff dadurch, dass es durch Essigsäure nicht gefällt wird.

Die *Peptone* sind die Umwandlungsproducte der eiweissartigen Körper bei der Magenverdauung. Die Peptone sind weisse amorphe Körper ohne allen Geruch, fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich, unlöslich in Alcohol von 83%; ihre wässrigen Lösungen röthen Lakmus, sie verbinden sich leicht mit Basen und zwar mit Alkalien ebensowohl, als mit Erden zu neutralen in Wasser sehr leicht löslichen Salzen. Die wässrigen Lösungen dieser Salze werden *nur* durch *Gerbsäure, Quecksilberchlorid* und mit *Aetzam-*

moniak versetztes *essigsaures Bleioxyd* gefällt. *Säuren* bewirken weder im concentrirten noch, im höchst verdünnten Zustande Fällungen oder Trübungen, *Ferrocyankalium* gibt in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung geringe Trübung.

Man erhält die Peptone, indem man möglichst rein dargestelltes Albumin oder andere eiweissartige Körper bei der geeigneten Temperatur so lange mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit in Berührung lässt, bis der grösste Theil gelöst ist; man kocht, filtrirt, und concentrirt die saure Flüssigkeit bis zur Honigconsistenz. Aus dieser Flüssigkeit wird durch Alcohol die Kalkpeptonverbindung gefällt, und letztere durch kohlensaures Alkali in die Alkaliverbindung übergeführt. Aus der Barytverbindung erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Peptone möglichst, doch nicht vollkommen aschenfrei.

Darstellung des Albumins. Die lösliche Modification kann natürlich nur bei einer Temperatur dargestellt werden, bei welcher das Albumin noch nicht gerinnt. In der That stellt man sie dar, indem man Serum oder Hühnereiweiss im luftleeren Raume oder bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur, am Besten bei gewöhnlicher Sommertemperatur verdunstet, und den gelben in Wasser fast vollkommen löslichen Rückstand mit Alcohol und Aether extrahirt.

Das geronnene Albumin stellt man dar, indem man das durch Kochen erhaltene Coagulum mit Wasser, Alcohol, Aether, und salzsäurehaltigem Wasser vollständig erschöpft, den Rückstand trocknet und pulvert.

Nachweis des Albumins in thierischen Flüssigkeiten. Vorsichtsmassregeln dabei. Wenn man in einer thierischen Flüssigkeit Albumin vermuthet, und selbes nachweisen will, so überzeuge man sich vor allem von der Reaction der Flüssigkeit auf Pflanzenpapier, sodann füllt man mit der fraglichen Flüssigkeit eine Proberöhre ungefähr bis zur Hälfte, und erhitzt dieselbe über der einfachen Weingeistlampe. Reagirte die Flüssigkeit mässig sauer, so wird, wenn Albumin zugegen ist, jedenfalls noch unter dem Kochpunkte des Wassers sich eine Trübung (von der Oberfläche beginnend) zeigen, und bald darauf das bereits oben näher beschriebene Coagulum entstehen; reagirte die Flüssigkeit dagegen sehr sauer oder alkalisch, so geschieht es nicht selten, dass statt einer vollständigen Gerinnung des Albumins nur eine milchige oder opalisirende Trübung eintritt. Reagirt die Flüssigkeit sehr stark sauer, so stumpfe man die freie Säure ab, setze eine Lösung von schwefelsaurem Natron, Salmiak oder andern Alkalineutralsalzen zu und koche. Reagirt dagegen die Flüssigkeit neutral, so neutralisire man eine Probe der Flüssigkeit mit einem Tröpfchen Essigsäure (wobei jeder Ueberschuss sorgfältigst zu vermeiden ist) und erhitze alsdann zum Kochen. In beiden Fällen kann auch eine sehr gesättigte Salmiaklösung die Fällbarkeit in der Hitze hervorrufen. In man-

chen Flüssigkeiten, namentlich im Harn entsteht zuweilen durch Kochen ein Niederschlag, der äusserlich von geronnenem Albumin sich kaum unterscheidet, demungeachtet enthält er keine Spur von Albumin, sondern besteht aus phosphorsauren Erden (phosphorsaurem Kalk, Magnesia, und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia), die bei sehr schwach saurer oder neutraler Reaction der Flüssigkeit durch das Kochen leicht abgeschieden werden. In solchen Fällen lässt sich jeder Zweifel dadurch beseitigen, dass man zur Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, einige Tropfen verdünnter Salzsäure oder einer andern Mineralsäure bringt und umschüttelt; bestand der Niederschlag aus Phosphaten, so wird er sich alsbald auflösen und die Flüssigkeit klar werden, bestand er dagegen aus Albumincoagulum, so wird er sich nicht auflösen.

Wenn man in thierischen Flüssigkeiten auf Eiweiss prüft, soll man sich nie darauf beschränken, die Flüssigkeit, in der so eben angedeuteten Weise zu erhitzen, da namentlich bei Mangel an Uebung (z. B. wenn zu viel Essigsäure zugesetzt wird) die Reaction im Stiche lassen kann; es ist daher zweckmässig, zu einer andern Probe der Flüssigkeit tropfenweise verdünnte *Salpetersäure* zu setzen; ist Albumin zugegen, so wird ein weisser Niederschlag entstehen, der in vielem Wasser löslich ist.

Zur weitern Bestätigung kann man endlich noch *Gerbsäure* und *Sublimatlösung* zur Flüssigkeit bringen, wodurch, wenn Albumin zugegen ist, starke Niederschläge entstehen.

§. 20.

2. Faserstoff. Fibrin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	52,7
		Wasserstoff . .	6,9
		Stickstoff . . .	15,4
		Schwefel . . .	1,2
		Phosphor . . .	0,3
		Sauerstoff . .	23,5
			100,0

Rationelle Formel: unbekannt.

Im Blute, im Chylus, der Lymphe, und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im Bereiche des lebenden Organismus befinden, ein Stoff aufgelöst, welcher, wenn diese Flüssigkeiten dem Lebenseinflusse entzogen werden, unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft und vielleicht noch anderer ungekannter Verhältnisse *von selbst in den unlöslichen Zustand* nach längerer oder kürzerer Zeit übergeht, und dann jenen Stoff darstellt, welchen wir *Faserstoff* nennen. (Gerinnung des Bluts.)

Ob jener aufgelöste Stoff identisch ist mit dem freiwillig geronnenen, ist nicht ermittelt, da er durch seine Eigenschaft, an

der Luft alsbald zu gerinnen, sich jeder genauern Untersuchung entzieht, allein von vorneherein lässt sich eher annehmen, dass diese Aenderung seines Aggregatzustandes auch von einer Modification seiner chemischen Natur begleitet sein würde.

Immerhin aber beziehen sich unsere Kenntnisse nur auf den geronnenen, d. h. unlöslichen Faserstoff.

Der spontan geronnene Faserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weisse, festweiche, elastischzähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos, und in Wasser, Alcohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den getrockneten eiweissartigen Körpern überhaupt zukommenden Eigenschaften, und lässt sich in diesem Zustande auch von andern Gliedern dieser Gruppe durchaus nicht unterscheiden.

Der feuchte frischgeronnene Faserstoff löst sich in *Essigsäure* und *Alkalien* leichter auf, wie andere eiweissartige Körper, und quillt in *salzsäurehaltigem Wasser* stark zu einer gallertartigen Masse auf, *ohne* sich zu lösen.

In gewissen Salzen mit alkalischer Basis ist der frischgeronnene Faserstoff einigermassen auflöslich, namentlich in *Salpeterlösung*, doch bedarf es dazu längere Zeit, und eine während der ganzen Dauer des Versuchs gleichmässige Temperatur von 30—40° C., die am leichtesten in einer Brutmaschine zu erzielen ist.

Die so erhaltene Lösung ist etwas schleimig und gerinnt durch Kochen, sie unterscheidet sich aber vom Albumin dadurch, dass sie durch Essigsäure gefällt wird.

Die spontane Gerinnung des Fibrins kann durch verdünnte Lösungen von schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und kohlensauren Alkalien verlangsamt, ja wohl gar gänzlich verhindert werden.

Wird Faserstoff im feuchten Zustande in einem verschliessbaren Gefässe mit Wasser übergossen, und mehrere Wochen an einem warmen Ort sich selbst überlassen, so verwandelt er sich zum Theil in *lösliches Albumin,* oder doch jedenfalls in einen Körper, der gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung mit dem Albumin zeigt.

Von den Histologen werden noch viele Gewebsbestandtheile für Faserstoff angesprochen, allein bei der bereits erwähnten Unmöglichkeit, die eiweissartigen Körper, wenn sie in der unlöslichen Modification auftreten, von einander zu unterscheiden, fehlt hiefür ein thatsächlicher chemischer Beweis.

Darstellung. Man erhält den Faserstoff am Besten, indem man Blut (Menschen- oder Ochsenblut) gleich nach dem Ausfliessen aus der Ader mit einem Quirl oder Glasstabe so lange peitscht, bis die Ausscheidung des Faserstoffs erfolgt ist, welcher sich in

Fasern und Flocken gewöhnlich an den Quirl oder Glasstab anhängt. Der so ausgeschiedene Faserstoff, welcher noch viel Blutkörperchen enthält, wird in ein Leinwandsäckchen gebunden, und unter Wasser so lange ausgeknetet, bis er ganz farblos geworden ist. Dann wird er bei 110° C. getrocknet, gepulvert und mit salzsäurehaltigem Wasser, Alcohol und Aether vollständig erschöpft.

Nachweis des Faserstoffs. Eine Prüfung auf Faserstoff in thierischen Flüssigkeiten kann *nicht wohl vorkommen*, denn ist die Frage die, ob irgend eine Flüssigkeit Faserstoff *aufgelöst* enthält, so bedarf es einer besondern Prüfung nicht. Die *von selbst* an der Luft erfolgende *Gerinnung* der Flüssigkeit gibt die klarste Antwort auf obige Frage. Soll aber ermittelt werden, ob ein in einer Flüssigkeit ausgeschiedener Körper Faserstoff sei, so wird man, wenn man sich an die Unmöglichkeit der Unterscheidung der einzelnen Glieder der Gruppe erinnert, wenn sie geronnen sind, — einsehen, dass eine Untersuchung wohl wird ermitteln können, ob der Körper zu den eiweissartigen gehört, nicht aber ob er gerade Faserstoff ist. In solchen Fällen kann übrigens auch die microscopische Untersuchung einigen Aufschluss geben. Lehrt dieselbe, dass der fragliche Körper nicht histologisch organisirt, sondern amorph ist, und hat die chemische Untersuchung die Gegenwart eines *eiweissartigen Körpers* ergeben, so wende man *Salpeterlösung* an. Löst sich der Körper unter den angegebenen Erscheinungen darin auf, und zeigt die Lösung die oben erwähnten Eigenschaften, so hat man Grund mit *hoher Wahrscheinlichkeit* auf Faserstoff zu schliessen. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass nicht jeder Faserstoff die Eigenschaft, in Salpeterwasser löslich zu sein, besitzt, und dass aller und jeder Faserstoff dieselbe verliert, wenn er längere Zeit an der Luft gelegen hatte. — Man nehme zur Lösung 3 Th. Salpeter auf 50 Th. Wasser.

Das einzige sichere Characteristicum des Faserstoffs ist seine freiwillige Gerinnung.

§. 21.

3. Muskelfibrin. Syntonin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff .	54,06
		Wasserstoff .	7,28
		Stickstoff . .	16,05
		Sauerstoff . .	21,50
		Schwefel . .	1,11
			100,00.

Rationelle Formel: unbekannt.

Das Muskelfibrin oder auch wohl Syntonin (von συντεινειν) ist der wesentlichste Bestandtheil der Muskelfaser der quergestreiften Muskeln, findet sich aber auch in den sogenannten *glatten*

Muskeln des Magens, Darmcanals und der Harnblase, und in allen contractilen Geweben, in denen die contractilen Faserzellen nachgewiesen werden können, so namentlich in der mittleren Arterienhaut und der Milz.

Das Syntonin stellt im feuchten Zustande eine cohärente etwas elastische schneeweisse Masse dar, welche sich vom Filter in ganzen Platten oder Häuten abziehen lässt, und in *Kalkwasser* sowie in *verdünnten Alkalien* sehr leicht löslich ist.

Aus der Auflösung in Kalkwasser gerinnt das Syntonin beim Kochen wie Eiweiss; aus dieser Auflösung, sowie auch aus der Lösung in Alkalien wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

In einer mässig concentrirten Lösung von *kohlensaurem Kali* quillt das Syntonin auf, wird gallertartig durchscheinend, löst sich aber nicht auf.

Setzt man zu den alkalischen Lösungen des Syntonins *Chlorcalcium* oder *schwefelsaure Magnesia,* so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, wohl aber, wenn das Gemisch gekocht wird; hat man dagegen die alkalische Lösung vorher gekocht, so bringen die Lösungen von *Chlorcalcium* und *schwefelsaurer Magnesia* sogleich einen flockigen Niederschlag hervor.

Salpetersäure bewirkt in alkalischen Auflösungen des Syntonins einen weissen flockigen Niederschlag.

Chromsäure bewirkt in sauren, sowie in alkalischen Auflösungen Fällung.

Salzsäurehaltiges Wasser von 1/10 pCt. Säuregehalt löst das Syntonin vollkommen auf, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Lösung gerinnt bei der Neutralisation zu einem dicken, weissen, gallertartigen Brei, der sich in überschüssigen Alkalien leicht löst; Kochsalz und andere Salzlösungen bewirken darin ein Gerinnsel, welches sich auf Zusatz von vielem Wasser löst.

In Salpeterwasser (6 Th. KO, NO_5. auf 100 Th. Wasser) ist das Syntonin *nicht* löslich.

Darstellung: Möglichst fettarmes Fleisch wird sehr fein zerschnitten, mit Wasser wiederholt angerührt und ausgepresst, bis die ablaufende Flüssigkeit keine saure Reaction und beim Kochen keine Trübung mehr zeigt. Die so ausgewaschene Fleischmasse wird dann mit Wasser angerührt, dem 1/000 Salzsäure zugesetzt ist. Die filtrirte Flüssigkeit gibt bei der Neutralisation der Säure eine anfangs nur opalisirende Gallerte, so dass die ganze Flüssigkeit wie frisch erstarrter Leim zittert, allmählich aber setzt sich das Syntonin in weissen noch halbdurchscheinenden Flocken zu Boden, welche von der überstehenden Masse getrennt und gut ausgewaschen werden.

Nachweis. Das Syntonin characterisirt sich vorzugsweise durch sein Verhalten gegen salzsäurehaltiges Wasser, Salpeterwasser, Kalkwasser und kohlensaures Kali. Wenn es sich um seinen Nachweis in irgend einem thierischen Gewebe handelt, ist der Weg seiner Darstellung einzuschlagen, und die auf diese Weise gewonnene noch feuchte Substanz in ihrem Verhalten gegen Kalkwasser, Salpeterwasser und kohlensaures Kali zu prüfen. Vorerst hat man sich aber darüber zu vergewissern, dass man es mit einem organischen eiweissartigen Körper zu thun hat.

§ 22.

3. Käsestoff, Casein.

Zusammensetsung:	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	53,83
		Wasserstoff . .	7,15
		Stickstoff . . .	15,65
		Schwefel . . .	0,84
		Sauerstoff . . .	22,53
			100,00

Rationelle Formel: unbekannt.

Der Käsestoff findet sich in der Milch aller Säugethiere, und ausserdem wurde er auch in einigen pathologischen Flüssigkeiten mit Sicherheit nachgewiesen. In neuester Zeit wurde die Gegenwart eines mit dem Casein, wenn nicht identischen, doch mindestens sehr verwandten eiweissartigen Körpers im Eidotter, im Blute, im Interstitialsafte der mittleren Aterienhaut, in dem des Zellgewebes und des Nackenbandes, in allen contractilen contractile Faserzellen enthaltenden Geweben, endlich in der Allantois ermittelt. Das sogenannte Vitellin des Eidotters ist ferner wahrscheinlich ein Gemenge von Albumin und Casein. *(Lehmann.)*

In frischer Milch findet sich der Käsestoff aufgelöst, und zwar scheint hier noch mehr wie beim Albumin Alkali eine Rolle zu spielen, und das Casein in der *Milch in Verbindung mit Alkali* aufgelöst zu sein. In der That reagiren reine Caseinlösungen alkalisch, und geben eine alkalisch reagirende Asche, während das geronnene (durch Säuren seines Alkali's beraubte) Casein eine neutrale Asche gibt.

Die *lösliche* Modification des Käsestoffs stellt im getrockneten Zustande eine bernsteingelbe geruchlose Masse dar von fademschleimigem Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenpapiere; im Wasser löst sie sich zu einer gelblichen schleimigen Flüssigkeit, die bei'm Stehen an der Luft sehr bald in Fäulniss übergeht.

Die *unlösliche* Modification oder das geronnene Casein ist frisch gefällt eine weisse geschmack- und geruchlose etwas gallertige Masse; getrocknet wird sie hart, gelblich und lässt sich pulvern. Sie ist unlöslich in Wasser, Alcohol und Aether, quillt aber in ersterem etwas auf. Zu den stärkeren Mineralsäuren ver-

hält sie sich wie Albumin und Fibrin. Von Essigsäure wird sie schwierig aufgelöst, Alkalien lösen sie sehr leicht auf. Das geronnene Casein gibt verkohlt eine Asche, welche kohlensauren und phosphorsauren Kalk, aber kein freies Alkali enthält. Durch Alcohol wird der lösliche Käsestoff undurchsichtig und bekömmt das Ansehen von geronnenem Eiweiss, dabei löst sich ein Theil desselben in Alcohol, in kochendem Alcohol löst er sich in grösserer Menge auf, wird aber beim Erkalten grösstentheils wieder ausgeschieden. Das mit Alcohol behandelte Casein löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in Wasser wieder auf und hat alle Eigenschaften des nichtcoagulirten.

Wird eine Caseinlösung rasch zum *Kochen* erhitzt, so erfolgt keine Gerinnung; wird dieselbe dagegen in der Luft zugänglichen Gefässen abgedampft, so bildet sich an der Oberfläche eine *Haut*, die, wenn sie weggezogen und entfernt wird, sich immer wieder erneuert. Diese weisse zähe Haut besteht aus unlöslich gewordenem Casein (Milchhaut).

Mineralsäuren: Salzsäure, Schwefelsäure etc., bewirken in Caseinlösungen einen Niederschlag, der eine Verbindung der angewandten Säure mit dem Casein darstellt. Dieser Niederschlag ist in Wasser und Alcohol löslich. Neutralisirt man mit Alkalien, so löst sich der gebildete Niederschlag ebenfalls wieder auf.

Essigsäure und Milchsäure scheiden das Casein aus seinen Lösungen aus. In einem Ueberschuss von Essigsäure löst sich der Niederschlag auf, und in der essigsauren Lösung bewirkt Ferro- und Ferridcyankalium einen Niederschlag.

Alcohol bewirkt in Caseinlösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, Fällung; dieselbe löst sich, wenn der Alcohol wasserhaltig war, in überschüssigem Wasser wieder auf; absoluter Alcohol erzeugt einen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Gerbsäure erzeugt selbst in sehr verdünnten Caseinlösungen noch einen Niederschlag.

Metallsalze verhalten sich gegen Caseinlösungen gerade so wie gegen Albuminlösungen.

Wird *Chlorcalciumlösung* zu Caseinlösungen gesetzt, und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so wird das Casein in Verbindung mit Kalk ausgeschieden. *Schwefelsaure Magnesia* verhält sich ebenso. Alkalische Erden lösen sich nämlich in Caseinlösungen auf, indem sich das Oxyd mit dem Casein vereinigt; wird die Lösung aber gekocht, so scheidet sich die Verbindung als schwerlöslich aus.

Wird endlich eine Caseinlösung mit frischem *Labmagen* (der vierte oder eigentliche Kälbermagen) bei 40° C. digerirt, so fällt das Casein vollkommen in coagulirtem Zustande nieder.

Darstellung. Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen abgerahmter Milch. Der Rückstand wird zur Entfernung

des Fettes (der Butter) mit Aether vollständig erschöpft, das in Aether Unlösliche in Wasser gelöst, und aus der wässrigen Lösung das Casein durch Alcohol niedergeschlagen. Das Coagulum wird dann mit Alcohol gewaschen, getrocknet und gepulvert. Auch kann man die abgerahmte Milch durch Essigsäure coaguliren, den Niederschlag etwas mit Wasser auswaschen, auspressen, die Butter durch siedenden Alcohol entfernen, und dann den Rückstand trocknen (unlösliche Modification, (*Mulder*).

Nachweis des Caseins. In Milch oder milchartigen Flüssigkeiten bietet die Prüfung auf Casein keine Schwierigkeit dar, und es ergibt sich die Methode aus dem bereits Mitgetheilten von selbst. Zeigen *milchähnliche* Flüssigkeiten, wie sie zuweilen an ganz ungewöhnlichen Orten (z. B. Scrotum) aufgefunden werden, einen sicher nachweisbaren Gehalt an andern Milchbestandtheilen: Milchzucker und Fett, gerinnen sie beim Kochen nicht, überziehen sie sich aber beim Abdampfen mit einer sich erneuernden weissen Haut, werden sie durch Essigsäure und Lab coagulirt, so ist der Beweis für die Gegenwart des Caseins geliefert. Ist aber in Flüssigkeiten auf Casein zu prüfen, wo durch die übrigen Bestandtheile Anhaltspuncte nicht gegeben sind, hingegen Albumin nicht selten vorkommt (Harn), so wird eine definitive Lösung der Aufgabe im höchsten Grade schwierig, da Albuminlösungen zuweilen sich gerade so wie Käsestofflösungen verhalten. Ist nämlich Alkalialbuminat (Albuminnatron) zugegen, so gerinnen sie durch Kochen sehr unvollständig (s. o.), überziehen sich beim Abdampfen mit einer Haut, und Essigsäure erzeugt einen Niederschlag, wenn man durch Kochen einen Theil des Albumins entfernt hat, indem alsdann ein anderer Theil an Alkali gebunden aufgelöst bleibt, und erst niederfällt, wenn ihm durch *irgend* eine Säure das Alkali entzogen wird. In solchen Fällen bleibt das einzige sichere Erkennungsmittel des Caseins die *Gerinnung desselben durch die Schleimhaut des Labmagens.* Zu diesem Zwecke bringe man in die fragliche Flüssigkeit *frische Labmagenschleimhaut*, und lasse nun das Ganze durch 2—4 Stunden bei der Körperwärme (36 40°) digeriren. Entsteht dann ein Coagulum, und es treten in der Flüssigkeit auch die übrigen Reactionen ein, so ist man berechtigt, *Casein* als vorhanden anzunehmen. — Hat man sich überzeugt, dass in einer Flüssigkeit Albumin zugegen ist, und es entsteht die Frage, ob *ausserdem* auch noch Casein in der fraglichen Flüssigkeit vorhanden, so verfährt man nach *C. G. Lehmann* am Zweckmässigsten wie folgt: Man setzt zur Flüssigkeit Salmiaklösung (zur vollständigen Abscheidung des Albumins), kocht einige Zeit, filtrirt, und setzt schwefelsaure Magnesia oder Chlorcalcium zu. Entsteht schon in der Kälte ein Niederschlag, so muss dieser abfiltrirt werden. Dann wird die Flüssigkeit abermals gekocht: ein beim Kochen entstehender Niederschlag deutet auf Casein. — Man überzeugt sich durch Lab.

§. 23.

4. Globulin.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff	. .	54,5
Wasserstoff	. .	6,9
Stickstoff	. .	16,5
Schwefel .	. .	1,2
Sauerstoff	. .	20,9
		100,0

Rationelle Formel: unbekannt.

Dieser eiweissartige Stoff findet sich als wesentlicher Bestandtheil des Blutes, wo er mit dem Hämatin die Blutkörperchen bildet, er findet sich ferner in den Zellen der Krystalllinse, woher er auch den Namen Krystallin erhalten hat. Man hat ihn früher auch Blutcasein genannt, weil man ihn mit dem Casein identisch glaubte. Sonst ist das Globulin noch nirgends gefunden worden.

Im Allgemeinen verhält sich das Globulin wie Albumin, und wir können uns desshalb bei seiner Characteristik kurz fassen, indem wir nur jene Puncte hervorheben, in welchen es sich vom Albumin unterscheidet.

Wird die Lösung des Globulins erhitzt, so scheidet sich erst bei 93⁰ eine globulöse Masse oder ein milchiges Coagulum aus, welches immer trüb durch das Filter geht, und weder geringe Mengen von Essigsäure noch von Ammoniak machen es in filtrirbaren Flocken gerinnen; nur wenn man neutrale Alkalisalze der Lösung zusetzt und kocht, scheiden sich Klümpchen ab, und die Lösung wird klar.

Setzt man zu Globulinlösungen einige Tropfen verdünnte *Essigsäure*, so tritt eine Trübung ein; wird die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Ammoniak genau neutralisirt, so entsteht ein flockiger Niederschlag; ebenso tritt Gerinnung ein, wenn die essigsaure Flüssigkeit bis auf 50⁰ C. erhitzt wird; wird Essigsäure im Ueberschuss zugesetzt, so erfolgt die Coagulation erst beim Kochpunct des Wassers.

Ammoniak bewirkt in Globulinlösungen ebenfalls keine Fällung, wird aber die ammoniakalische Lösung genau neutralisirt, so trübt sich dieselbe stark.

Gegen *Mineralsäuren* und *Metallsalze* verhält sich das Globulin ganz wie Eiweissstoff.

Leitet man in die klare Lösung des Globulins *Kohlensäuregas*, so fällt es vollständig nieder, treibt man jedoch die Kohlensäure durch ein anderes Gas wieder aus der Flüssigkeit aus, so löst sich der Niederschlag wieder vollständig.

Darstellung. Es ist noch nicht gelungen, diesen Körper ganz rein darzustellen. Das coagulirte Globulin stellte *Mulder* dar, indem er den aus dem wässrigen kalten Auszug der Krystalllinse

durch Kochen erhaltenen Niederschlag mit Alcohol und Aether erschöpfte.

Nachweis. Wo Globulin nachgewiesen werden soll, ist vorerst die Gegenwart eines eiweissartigen Körpers zu ermitteln; die differentielle Diagnostik vom Albumin und Casein beruht *auf der Fällbarkeit der angesäuerten oder alkalischen Lösung durch Neutralisation, welche Eigenschaft keinem andern löslichen eiweissartigen Körper zukömmt*, und vom Albumin auf der Fällbarkeit durch Kohlensäure.

§. 24.

5. Hämatokrystallin.

Zusammensetzung: unbekannt.

Das Hämatokrystallin oder die Krystallsubstanz des Blutes scheint den bisherigen Untersuchungen nach zur Gruppe der eiweissartigen Körper zu gehören, jedoch nicht als ein einfacher eiweissartiger Stoff, sondern vielmehr als eine gepaarte Phosphorsäure, die beim Erhitzen in eine coagulirbare stickstoffhaltige eiweissartige Materie und freie Phosphorsäure oder saure Phosphate zerfällt, anzusehen zu sein. Das Hämatokrystallin ist bis nun nur in den rothen Blutkörperchen gefunden worden, jedoch lässt sich aus jedem rothen Blute bald leichter, bald schwieriger dasselbe erhalten. Vollkommen rein ist dasselbe jedoch bisher noch nicht dargestellt worden.

Lehmann unterscheidet vier Arten des Hämatokrystallins:

1) *Prismatisches Hämatokrystallin*, aus dem Blute der Milzvenen der Pferde und Hunde, aus dem Blute der Fische, sowie aus dem Blute der meisten Thiere darstellbar.
   Vgl. *Funke's Atlas:* Taf. X. Fig. 1, 2, 5 u. 6.
2) *Tetraëdrisches Hämatokrystallin*, aus dem Blute des Meerschweinchens, der Ratte und der Maus darstellbar.
   Vgl. *Funke's Atlas:* Taf. X. Fig. 3.
3) *Hexagonales Hämatokrystallin;* bis nun nur im Eichhörnchenblute gefunden.
   Vgl. *Funke's Atlas*: Taf. X. Fig. 4.
4) *Rhomboedrisches Hämatokrystallin*, im Blute des Hamsters gefunden.

Das Hämatokrystallin characterisirt sich zunächst durch seine Krystallisirbarkeit; die aus verschiedenen Blutarten erhaltenen Krystalle gehören aber verschiedenen Krystallsystemen an, so dass an eine Identität derselben im Blute verschiedener Thiere nicht zu denken ist, wie diess auch durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit schon angedeutet wird.

Die Krystalle des Hämatokrystallins enthalten Krystallwasser, und verlieren dieses an der Luft ziemlich leicht, sie sind geruch- und geschmacklos, stets roth gefärbt, getrocknet und gepulvert

gelblich braun. Je nach der Krystallform ist ihre Löslichkeit in Wasser sehr verschieden; das tetraëdrische Hämatokrystallin bedarf 600 Th., das prismatische nur 90 Th. Wasser zur Auflösung; in wässrigem Weingeist ist es schwer, in starkem Weingeist von 85 % kaum löslich, unlöslich in Aether. Die wässrigen Lösungen sind pfirsichblutfarben (von tetraëdrischen Krystallen), oder dunkelgranatroth (von prismatischen Krystallen). Die Krystalle sind sehr zersetzbar in der Luft und im Vacuum, und lassen sich desshalb nicht umkrystallisiren.

Beim Erhitzen blähen sie sich auf, riechen nach verbranntem Horn, fangen Feuer und verbrennen bis auf sehr wenig Asche. Die Asche enthält hauptsächlich *Eisenoxyd*, ausserdem metaphosphorsauren Kalk, metaphosphorsaure Magnesia und metaphosphorsaures Kali, sowie geringe Mengen von Schwefelsäure.

Werden die wässrigen Lösungen erhitzt, so scheidet sich bei 63—65° ein bräunliches Coagulum aus; die vom Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit zeigt saure Reaction.

Verdünnter Weingeist zur wässrigen Lösung gesetzt, bewirkt in geringer Menge keine Veränderung, in grösserer Menge ein lockeres Präcipitat, welches in Wasser wieder löslich ist; setzt man zur wässrigen Lösung etwas verdünnten Weingeist, so erfolgt beim Erhitzen die Gerinnung leichter und früher.

Concentrirte Salpetersäure färbt die Krystalle dunkel, fast schwarz, beim Erwärmen erfolgt Lösung mit gelber Färbung; in der wässrigen Lösung der Krystalle bewirkt Salpetersäure auch bei starker Verdünnung noch eine hellbräunliche Fällung.

Salzsäure und *Salpetersäure* bewirken in verdünnten Lösungen keine Fällung.

In *Essigsäure* ist das Hämatokrystallin leicht löslich, und in wässriger Lösung bewirkt Essigsäure keine Fällung. Neutralisirt man die durch Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit durch Ammoniak, so scheiden sich blassbräunliche Folcken aus. *Ferrocyankalium* bewirkt in der essigsauren Lösung einen Niederschlag. In der essigsauren Lösung entsteht ferner durch *neutrale Alkalisalze* ein Niederschlag. Wird die wässrige Lösung der Krystalle mit neutralen Alkalisalzen versetzt und dann Essigsäure hinzugefügt, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag. In beiden Fällen ist derselbe in Wasser löslich, und in seinen Eigenschaften übereinstimmend mit *Panum's Acidalbumin.*

In *concentrirter Kalilauge* sind die Krystalle unlöslich, in verdünnter sowie in Aetzammoniak leicht löslich, in der alkalischen Lösung bewirkt *Essigsäure* einen Niederschlag.

Chlorgas in die wässrige Lösung geleitet, bewirkt die Ausscheidung weisser Flocken.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt eine Fällung; *schwefelsaures Kupferoxyd* einen reichlichen blassgrünlichen Niederschlag. Durch *salpetersaures Silberoxgd*, *Quecksilberchlorid*, *Eisenchlorid*,

Zinnchlorür und *Bleioxydsalze* werden die Lösungen des Hämatokrystallins *nicht* gefällt; mit *Ammoniak* versetztes bas. oder neutr. essigsaures Bleioxyd gibt dagegen einen klumpigen Niederschlag.

Darstellung. Die einfachste Methode microscopische Blutkrystalle zu erhalten, besteht darin, einen Tropfen Blutes (am Besten, wenn es einige Zeit gestanden hat), auf das Objectglas zu bringen, und so weit verdunsten zu lassen, dass der *Rand* des Tropfens einzutrocknen anfängt, man bedeckt ihn dann, nachdem man, wenn das Blut nicht bereits vorher gewässert worden war, ein Tröpfchen Wasser zugefügt hat, mit dem Deckgläschen. Die Flüssigkeit breitet sich dann über den eingetrockneten Ring aus, und hier bilden sich dann am Ersten und Leichtesten die Krystalle. Im Grossen hat *Lehmann* das Hämatokrystallin, jedoch noch keineswegs rein, auf folgende Weise erhalten: Man lässt eine grössere Menge Blutes gerinnen, den Blutkuchen sich contrahiren, giesst das Serum ab, zerkleinert den Blutkuchen gröblich, und presst ihn wiederholt und tüchtig aus; der rückständige Faserstoff wird mit soviel Wasser ausgewaschen, dass die durchgelaufene Cruorflüssigkeit etwa mit dem gleichen oder $1^1/_2$ fachen Volumen Wasser verdünnt ist. In diese Flüssigkeit leitet man $^1/_2$ Stunde lang Sauerstoffgas, so dass sich fortwährend auf der Oberfläche grossblasiger Schaum befindet. Leitet man Kohlensäure durch die Flüssigkeit, so beginnt die Krystallbildung gewöhnlich schon nach fünf Minuten; wird die Behandlung mit Kohlensäure 10 bis 15′ lang fortgesetzt, so scheidet sich innerhalb 2 Stunden das Hämatokrystallin vollständig aus. Das so gewonnene Hämatokrystallin ist das tetraëdrische, und kann nur aus dem Blute von Meerschweinchen, Ratten und Mäusen erhalten werden. Beim Blute anderer Thiere, deren Hämatokrystallin andere Krystallformen zeigt, gewinnt man auf diese Weise keine Krystalle. Hier muss man der leichteren Löslichkeit dieser Krystalle wegen, der gewässerten Cruorflüssigkeit, nachdem Sauerstoff und Kohlensäure durch dieselbe geleitet worden war, und während noch Kohlensäure durchstreicht, Spiritus in kleinen Portionen zusetzen, worauf sich die Flüssigkeit sehr bald trübt, und endlich zu einem dichten Brei von Krystallen erstarrt; Zusatz von Aether hat denselben Erfolg. Die so gewonnenen und abfiltrirten Krystalle werden sodann zur Entfernung von Fett etc. mit Alcohol und Aether behandelt.

Nachweis. Wenn es sich darum handelt, ob ein Blut krystallisirbar ist, oder besser ob es eben jene Substanz: das Hämatokrystallin enthält, so ist die microscopische Beobachtung der einfachste und sicherste Weg. Man verfährt wie oben bei der Darstellung angegeben. Die Krystallisationsfähigkeit einerseits und anderseits das Verhalten der eiweissartigen Körper, welches freilich nur bei der Darstellung der Krystalle nach dem obigen Verfahren in grösserem Massstabe studirt werden kann, macht jede Verwechslung unmöglich.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Wenn gleich die Theorie *Mulder's*, wonach den abgehandelten Stoffen ein gemeinsames Radical, das Protein zu Grunde läge, durch die neueren Untersuchungen an Boden verloren hat, und wir uns gestehen müssen, dass wir über die eigentliche chemische Constitution der eiweissartigen Körper so gut wie nichts wissen, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass sie so viel des Gemeinsamen haben, dass wir berechtigt sind anzunehmen, sie gehörten in eine Gruppe, und seien sehr nahe mit einander verwandt. Ein thatsächlicher Beweis hiefür ist die wenigstens annähernde Gleichheit ihrer Zersetzungsprodukte. Es könnte leicht sein, dass die eiweissartigen Körper, so wie wir sie kennen, keine einfachen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge, oder vielleicht gar *gepaarte* Verbindungen wären, und sich die Verschiedenheiten ihres Verhaltens daraus erklärten, dass die quantitativen Verhältnisse dieser Paarlinge oder auch wohl die Natur derselben bei den einzelnen Gliedern verschieden wären.

Im Allgemeinen bietet die Erkennung und Unterscheidung der eiweissartigen Körper keine grossen Schwierigkeiten dar, nur ist zu berücksichtigen, dass unter bis nun keineswegs gekannten Verhältnissen die einzelnen Glieder der Gruppe zuweilen Uebergänge bilden, die in solchen Fällen es beinahe unmöglich machen können, die Erscheinungen unter ein bestimmtes Glied der Reihe zu subsumiren.

Das *Albumin* ist durch sein Verhalten in der Hitze und gegen Salpetersäure und Essigsäure genügend characterisirt, das sogenannte *Paralbumin* unterscheidet sich vom gewöhnlichen durch seine Nichtgerinnbarkeit in der Hitze, durch die Fällbarkeit durch Essigsäure und durch sein Verhalten zu Alcohol, — *Metalbumin* unterscheidet sich vom Paralbumin dadurch, dass es nicht durch Essigsäure und durch Ferrocyankalium gefällt wird, vom gewöhnlichen Albumin durch seine Nichtgerinnbarkeit beim Kochen. Der *Faserstoff* ist durch seine freiwillige Gerinnung von obigen eiweissartigen Körpern genugsam unterschieden. Das *Syntonin* oder das Muskelfibrin unterscheidet sich vom *Blutfibrin* durch seine Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser (in welchem das Blutfibrin nur aufquillt) und durch sein Verhalten gegen Salpeterwasser und kohlensaures Kali, — vom Albumin durch seine Fällbarkeit aus alkalischen Lösungen mittelst Chloralkalien. Das *Casein* characterisirt sich durch das Verhalten seiner Lösungen in der Wärme, durch die Coagulation durch Lab und Essigsäure, und endlich durch das Verhalten gegen Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia; wobei man, um etwa vorhandenes Albuminnatron zu entfernen, vorher etwas Salmiak zusetzen und einen etwa entstandenen Niederschlag vorher abfiltriren müsste. Vom *Globulin* unterscheidet sich das Casein dadurch, dass letzteres durch Kohlensäure nicht präcipitirt wird, während das Globulin aus einer wässrigen Lösung durch

Kohlensäure fast vollständig niedergeschlagen wird. Von anderen eiweissartigen Körpern unterscheidet sich das Globulin mittelst der Fällbarkeit seiner angesäuerten oder alkalisirten Lösung durch Ammoniak oder Essigsäure. Mit dem *Hämatokrystallin* ist wegen seiner Krystallisirbarkeit, die freilich sehr leicht verloren gehen kann, eine Verwechslung nicht möglich, von einer Erkennung desselben kann aber nur da die Rede sein, wo die Krystallisationsfähigkeit noch vorhanden ist.

Zweite Gruppe.

Abkömmlinge der eiweissartigen Körper.

§. 25.

Als Abkömmlinge der eiweissartigen Verbindungen, d. h. aus diesen entstanden, oder zu denselben doch wenigstens in unzweifelhafter Beziehung stehend, betrachten wir eine Reihe von stickstoffhaltigen unkrystallisirbaren Körpern, die wenig Gemeinsames zeigen, und im Allgemeinen hauptsächlich dadurch characterisirt sind, dass sie nicht wie die eigentlichen eiweissartigen Körper vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind, und Bestandtheile der verschiedenen Gewebe bilden. (Epithelien, Horngewebe, Knorpelzellen, Sehnen, elastisches Gewebe etc.)

Sie sind alle stickstoffhaltig und ihre Zusammensetzung nähert sich einigermassen jener der eiweissartigen Körper; dagegen unterscheiden sie sich von diesen durch ihr Verhalten gegen Essigsäure, Ferrocyankalium, Salzsäure und Salpetersäure wesentlich. Sie sind indifferent.

Diejenigen Glieder der Gruppe, deren Zersetzungsproducte studirt worden sind, gaben ganz dieselben Zersetzungsproducte wie die eiweissartigen Körper, wodurch allein schon ein gewisser Zusammenhang mit letzteren unzweifelhaft wird.

§. 26.

1. Pyin. Proteintritoxyd.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	51,69
		Wasserstoff . .	6,64
		Stickstoff . . .	15,09
		Sauerstoff . . .	26,58
		Schwefel . . .	?
			100,00

Rationelle Formel: unbekannt.

Das Pyin, ein noch sehr wenig studirter Stoff, findet sich im Eiter, und in dem in Wasser löslichen Theil vieler Geschwülste.

Mulder hält es für identisch mit dem von ihm Proteintritoxyd genannten Körper, welchen er durch längeres Kochen von Fibrin und Albumin mit Wasser bei Luftzutritt darstellte. Nach *Mulder* soll er im Blute und allen Exsudatflüssigkeiten vorkommen. In allen diesen Flüssigkeiten würde er in Wasser aufgelöst vorkommen.

In seinen Lösungen wird das Pyin durch folgende Reactionen erkannt:

Essigsäure bewirkt eine flockige Trübung, die im Ueberschuss des Fällungsmittels auch nach dem Erwärmen *unlöslich* ist.

Alaun bewirkt eine im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche Trübung.

Ferrocyankalium zur mit Salzsäure angesäuerten Lösung gesetzt, erzeugt keine Fällung.

Salpeter- und *Salzsäure* erzeugen sehr unbedeutende Trübungen, die sich im geringsten Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösen.

Metallsalze bewirken Niederschläge.

Nachweis. Characteristisch für diesen Stoff ist: die Unlöslichheit des durch Essigsäure erzeugten Niederschlags im Ueberschuss des Fällungsmittels, und die unlösliche Fällung durch Alaun. Von den eiweissartigen Körpern unterscheidet er sich durch die Nichtfällbarkeit der sauren Lösung durch Ferrocyankalium. Durch Kochen wird seine Lösung nicht verändert.

§. 27.

2. Schleimstoff.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	52,17
		Wasserstoff . .	7,01
		Stickstoff . . .	12,64
		Sauerstoff . . .	28,18
			100,00

Rationelle Formel: unbekannt.

Der flüssige Schleimstoff findet sich im Schleim: dem Secrete der Schleimhäute, ausserdem wurde er in mit Schleimhäuten ausgekleideten Cysten, und in der Ranulaflüssigkeit gefunden.

Der Schleimstoff besitzt im hohem Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen er sich, wenn auch in geringer Menge, aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen. Seine Lösung verhält sich wie folgt:

Kochen bewirkt weder Coagulation, noch Trübung.

Essigsäure gibt sowohl in der Kälte, als beim Erhitzen eine starke flockige Trübung und Ausscheidung. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Wärme und Kälte unlöslich.

Salpetersäure erzeugt eine starke Fällung, die sich aber in einem geringen Ueberschuss der Säure leicht und vollständig schon in der Kälte auflöst.

Ebenso verhalten sich *Salzsäure*, *Schwefelsäure* und dreibasische *Phosphorsäure*. In den sauern Lösungen bringt *Ferrocyankalium* keinen Niederschlag hervor.

Quecksilberchlorid ist ohne Einwirkung.

Neutrales essigsaures Bleioxyd gibt eine schwache Trübung.

Basisch-essigsaures Bleioxyd dagegen eine starke flockige Fällung.

Alaun erzeugt eine schwache im Ueberschuss unlösliche Trübung.

Gallustinctur bewirkt keine Veränderung.

Im getrockneten und gereinigten Zustande unterscheidet sich der Schleimstoff nicht von den eiweissartigen Körpern. Wird seine Lösung im Wasserbad zur Trockne abgedampft, so geht er in den unlöslichen Zustand über, und löst sich dann nicht mehr in Wasser. Während des Abdampfens überzieht sich die Flüssigkeit mit einer Haut.

Darstellung. Durch wiederholte Fällung der Lösung mit starkem Alcohol, und Erschöpfung des getrockneten und gepulverten Präcipitats mit Alcohol und Aether hat *Scherer* den Schleimstoff dargestellt.

Nachweis. Einen Anhaltspunct für die Anwesenheit des Schleimstoffs in einer thierischen Flüssigkeit bietet seine oben erwähnte Eigenschaft, die Flüssigkeiten sehr zähe und fadenziehend zu machen. Fehlt aber dieser Anhaltspunct, so wäre eine Verwechslung mit Pyin leicht möglich. In solchen Fällen gibt das Verhalten der Lösung gegen *Quecksilberchlorid*, *neutrales essigsaures Bleioxyd* und *Gallustinctur* Aufschluss. *Schleimstoff wird dadurch nicht gefällt, während in Pyinlösungen Niederschläge entstehen.*

§. 28.

3. Hornstoff. Keratin.

Zusammensetzung. In 100 Th.

	Epithelium.	Epidermis.	Nägel.	Horn.	Haare.	Federn.
Kohlenstoff	51,53	50,28	51,00	51,03	50,65	52,457.
Wasserstoff	7,03	6,76	6,94	6,80	6,36	6,958.
Stickstoff	16,64	17,21	17,51	16,24	17,14	17,719.
Sauerstoff	22,32	25,01	21,75	22,51	20,85	22,866.
Schwefel	2,48	0,74	2,80	3,42	5,00	
	100,00.	100,00.	100,00.	100,00.	100,00.	100,000.

Rationelle Formel: unbekannt.

Ein chemisch-reiner *Hornstoff* als wesentlicher Bestandtheil

des Horngewebes ist noch nicht dargestellt worden, und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch keineswegs genügend erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, welche in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Thiere Uebereinstimmung zeigen. Sie bestehen alle im jugendlichen Zustande aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwicklung in kernlose Schüppchen oder Plättchen übergehen. Zellenmenbran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hieher *Epithelium*, *Epidermis*, *Nägel*, *Klauen*, *Horn*, *Haare*, *Wolle*, *Federn*, *Fischbein* und *Schildpatt*.

Wie aus dem obigen Schema erhellt, ist ihre Zusammensetzung sehr ähnlich, alle sind stickstoffhaltig und enthalten grössere oder geringere Mengen Schwefel. Dass sie zu den eiweissartigen Körpern in einer bestimmten Beziehung stehen, wird nicht nur durch ihre Zusammensetzung angedeutet, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte. Jedenfalls ist viel Grund für die Annahme einer einfachen, in den meisten derselben enthaltenen Grundsubstanz vorhanden; ihr chemisches Verhalten stimmt in vielen Puncten ganz miteinander überein, und wo es abweicht, dürfte das verschiedene Alter der verschiedenen Gewebsschichten einerseits, und anderseits die Complication mit anderen, ebenfalls dem Gewebe angehörenden Stoffen (Intercellularsubstanz) in Anschlag zu bringen sein.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theile nach unlöslich in Wasser, Alcohol und Aether, durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, *geben aber keinen Leim*; Alcohol und Aether ziehen daraus geringe Mengen Fett aus. Von *concentrirter Schwefelsäure* werden sie unter Zersetzung langsam gelöst, *Salpetersäure* färbt sie gelb (Xanthoproteinsäure), *in sehr concentrirter Essigsäure* quellen sie gallertig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare, welche darin ganz unlöslich sind. In *Alkalien* lösen sie sich leicht auf, die alkalische Auflösung gibt mit *Essigsäure* versetzt unter Entwicklung von *Schwefelwasserstoff* einen weissen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Nach *Mulder* ist der durch Essigsäure aus kalischer Lösung entstehende Niederschlag eine Proteinverbindung, und alle zum Horngewebe gehörenden Organe enthalten Proteinbioxyd als solches oder als Prototyp.

Die Federn und Haare geben eine Asche, die nicht unbeträchtliche Mengen von *Kieselerde* enthält.

Nachweis. Da ein chemisch wohl characterisirter Hornstoff noch nicht isolirt ist, so ist auch eine Prüfung auf selben nicht möglich. Die hieher gehörigen *Gewebe* zu erkennen, lehrt die Histologie.

§. 29.

4. Fibroin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	48,61
		Wasserstoff . .	6,50
		Stickstoff . .	17,34
		Sauerstoff . .	27,55
			100,00

Rationelle Formel: unbekannt.

Das Fibroin findet sich in der Seide, in den sogenannten Herbstfäden, und im Badeschwamm; im letzteren ist es mit Jod, Schwefel und Phosphor verbunden.

Das Fibroin ist eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in *Wasser*, *Alcohol*, *Aether*, *Essigsäure* und *Ammoniak* unlösliche Masse, welche sich von den eiweissartigen Körpern und namentlich vom Fibrin wesentlich unterscheidet.

In *schwacher Kalilauge* ist es unlöslich, in stärkerer und durch Kochen löst es sich auf; wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroin wieder unverändert in Flocken aus.

Concentrirte Salpetersäure, *Schwefelsäure* und *Salzsäure* löst es ebenfalls auf, aus der mit Wasser verdünnten sauren Lösung wird es durch Gallustinctur wieder niedergeschlagen.

Eine Eigenthümlichkeit des Fibroins ist es, dass es, aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fasergestalt wie vor der Lösung erscheint.

Darstellung. Seide oder Herbstfäden werden mit Wasser so lange ausgekocht, als dieses noch Leim aufnimmt, und dann in der Wärme mit starker Essigsäure behandelt, welche Albumin auszieht, durch Waschen mit Wasser wird die Essigsäure entfernt.

Nachweis. Das Verfahren dazu ist in Obigem bereits gegeben, vom Fibrin unterscheidet sich das Fibroin durch seine *absolute Unlöslichkeit in Essigsäure*, sein Verhalten in der kalischen Lösung, und seine physischen Merkmale genügend.

§. 30.

5. Chitin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	46,64
		Wasserstoff . .	6,60
		Stickstoff . .	6,56
		Sauerstoff . .	40,20
			100,00

Rationelle Formel: unbekannt.

Dieser Stoff bildet das Skelett und den Panzer (*χιτων*) der Gliederthiere (Articulaten). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen

der Spinnen, bildet aber nicht blos das äussere Gerüst, sondern dringt auch ins Innere der Organe, in die Tracheen, in den Darmkanal, und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere oder einzelner Organe derselben ganz gut erhalten bleibt.

Das Chitin ist ein weisser amorpher zuweilen durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Bei der trockenen Destillation schmilzt er nicht, und hinterlässt eine Kohle, *die noch immer die Form des ursprünglichen Gewebes zeigt*, trotz seines Stickstoffgehaltes gibt er *saure Destillationsproducte* (unter anderen Essigsäure).

Das Chitin ist *unlöslich* in Wasser, Essigsäure und Alkalien (selbst concentrirter Kalilösung beim Kochen), unlöslich in Aether, Weingeist und verdünnten Säuren.

Aufgelöst wird das Chitin durch starke Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Färbung. In der salzsauren und salpetersauren Lösung bewirkt nach der Neutralisation mit Ammoniak *Gerbsäure* einen Niederschlag.

Darstellung. Am Besten stellt man sich das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alcohol, Aether, concentrirter Essigsäure und mässig concentrirter Kalilauge in der Wärme vollständig erschöpft.

Nachweis. Erkannt wird dieser Körper durch seinen Ursprung, und wo dieser nicht bekannt ist, durch seine Zusammensetzung (Elementaranalyse), seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln organischer Körper, endlich durch die Eigenschaft, rein dargestellt stets noch die Form des verwendeten Gewebes oder Thieres zu zeigen.

§. 31.

6. Knochenleim, Glutin.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff . .	50,76
	Wasserstoff . .	7,15
	Stickstoff . . .	18,32
	Schwefel . .	0,56
	Sauerstoff . .	23,21
		100,00

Rationelle Formel: unbekannt.

Der Knochenleim, sowie der gleich unten abzuhandelnde Knorpelleim, die man beide unter dem allgemeinen Begriff *thierischer Leim* zusammenfasst, sind Substanzen, die als solche im thierischen Organismus keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man desshalb *leimgebende* nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört: das Knorpelgewebe, die knorplige Grundlage der Knochen, das Bindegewebe, das Ge-

webe der Hornhaut, und zum Theil das elastische Gewebe. Alle diese Gewebe sind histologisch organisirt, über ihre chemische Natur dagegen ist man noch keineswegs im Klaren; in kaltem Wasser sind sie unlöslich, durch längeres Kochen aber gehen sie zum Theil oder vollständig unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über, dessen Zusammensetzung, soweit Beobachtungen vorliegen, der des ursprünglichen Gewebes gleich ist. Mit dem Namen Glutin bezeichnen wir *den* Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, Hirschhorns, der Kalbsfüsse und Fischschuppen mit Wasser erhalten wird.

Neuerdings fand *Scherer* im leukämischen Blute einen Stoff, der seinen Reactionen nach sich wie Knochenleim verhält.

Das *Glutin* ist in reinem Zustande gelblich, fast farblos, durchscheinend, bis durchsichtig, hart, hornartig, glasartig, spröde, geruch- und geschmacklos.

In kaltem Wasser quillt das Glutin auf, ohne sich eigentlich zu lösen, im warmen löst es sich zu einer schleimigen Flüssigkeit, die *beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt.*

Diese Art Gerinnung beim Erkalten erfolgt auch noch bei bedeutender Verdünnung der Leimlösung.

In Alcohol und Aether ist das Glutin unlöslich. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es dieselben Zersetzungsproducte wie die eiweissartigen Körper. *Concentrirte Schwefelsäure* und *kaustische Alkalien* zersetzen es unter Bildung von *Leimzucker*, *Leucin* (s. d.) und anderen Stoffen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniss über, als irgend eine andere Thiersubstanz, anfangs werden saure, dann ammoniakalische Zersetzungsproducte gebildet. *Beim Erhitzen* bläht er sich auf, riecht nach verbranntem Horn, und gibt eine glänzende schwer verbrennliche Kohle; die Asche enthält phosphorsauren Kalk.

Die wässrige Lösung des Glutins verhält sich gegen Reagentien, wie folgt:

Alcohol schlägt aus wässrigen Lösungen das Glutin fasrig-flockig nieder, dieser Niederschlag löst sich jedoch in Wasser wieder auf.

Säuren, *anorganische* sowohl, als auch *organische* schlagen Glutinlösungen *nicht* nieder, eine Ausnahme macht *Gerbsäure*, welche auch in sehr verdünnten Lösungen noch eine starke gelbliche Fällung bewirkt. (Gerbsaurer Leim, Lederbereitung.)

Chlorwasser erzeugt einen weisslich-flockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid eine starke weisse Fällung.

Platinchlorid desgleichen.

Von *Alaunlösung*, sowie durch *Silber-*, *Kupfer-*, *Quecksilberoxydul-*, *Blei- und Eisensalze* werden Glutinlösungen *nicht gefällt*, ebenso wenig durch *Ferro- und Ferridcyankalium.*

Darstellung. Am Reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt, und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser von den in Wasser löslichen Beimengungen befreit.

Nachweis. Der Nachweis des Glutins sowohl, als auch der Nachweis, dass irgend ein thierisches *Gewebe* zu den *leimgebenden* gehöre, hat einige practische Bedeutung erhalten, seit *J. Müller*, auf seine Untersuchungen gestützt, die Eintheilung *der Geschwülste in leimgebende und eiweissartige* vorgeschlagen, und es sich herausgestellt hat, dass die leimgebenden gewöhnlich zu den gutartigen, die eiweissartigen hingegen zu den bösartigen gehören. Ist die Frage zu beantworten, ob irgend ein Gewebe (einer Geschwulst z. B.) durch Kochen mit Wasser Leim gebe, so verfährt man wie folgt:

Die fragliche Substanz wird möglichst zerkleinert in einen Kolben gegeben, mit einer genügenden Menge Wassers übergossen, und über der Weingeistlampe oder über Kohlenfeuer, oder im Dampfapparate unter Erneuerung des verdunstenden Wassers wenigstens 6—8 Stunden lang, am Besten durch 10—12 Stunden gekocht. Die Lösung wird heiss filtrirt, ein Theil derselben auf dem Wasserbade concentrirt und erkalten gelassen. War Leim gebildet worden, so wird der Rückstand beim Erkalten *zu einer Gallerte erstarren,* auch bei geringem Leimgehalt, vorausgesetzt, dass die Lösung genug concentrirt wurde; ist letzteres nicht der Fall, so wird die Gallertbildung *jedenfalls* eintreten, wenn die Flüssigkeit noch weiter abgedampft wird. Einen anderen Theil der Lösung prüft man in der angegebenen Weise mit Reagentien.

Das Verhalten des Glutins zu Reagentien kann übrigens nur zu *weiterer* Bestätigung und zur Unterscheidung des Glutins vom Chondrin dienen, *denn das einzig sichere Erkennungsmittel des Leims überhaupt ist seine gallertartige Ausscheidung aus der warmen wässrigen Lösung beim Erkalten.*

Die Unterscheidungsmerkmale des Glutins vom Chondrin werden bei letzterem angegeben werden.

§. 32.

7. Knorpelleim, Chondrin.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff . .	49,93
Wasserstoff . .	6,61
Stickstoff . . .	14,47
Sauerstoff . . .	28,58
Schwefel . . .	0,41
	100,00

Rationelle Formel: unbekannt.

Während der Knochenleim aus den Knochenknorpeln, den

Sehnen, Bindegewebe. Hirschhorn, Kalbsfüssen und Fischschuppen dargestellt wird, ist das *Chondrin* ein Product der Einwirkung kochenden Wassers auf die *permanenten Knorpel,* auf die Knochenknorpel *vor* der Ossification, und auf gewisse pathologische Veränderungen der Knochen, namentlich das von *J. Müller* entdeckte *Enchondrom.* In Bezug auf die physicalischen Eigenschaften, sowie auf die Eigenschaft beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung zu gelatiniren, unterscheidet sich das Chondrin vom Glutin wenig, wohl aber durch das Verhalten seiner wässrigen Lösung gegen Reagentien.

Essigsäure erzeugt in Chondrinlösungen einen starken weissen Niederschlag, der sich auch in bedeutendem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt ebenfalls eine Fällung, die sich in concentrirter Säure sogleich auflöst. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es nur *Leucin* und kein *Glycin (Hoppe).*

Salzsäure gibt einen Niederschlag, der sich im geringsten Ueberschuss der Säure löst, ebenso verhalten sich *Salpeter-* und *Oxalsäure.*

Quesksilberchlorid dagegen gibt nur eine Trübung.

Alaun bewirkt sogleich einen starken weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst.

Blei-, Eisen-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxydulsalze bewirken ebenfalls starke Fällungen. Ferrocyankalium und Ferridcyankalium nichts.

Alcohol und *Chlor* zeigen gegen Chondrinlösungen dasselbe Verhalten wie gegen Glutinlösungen.

Darstellung. Rippen-, Kehlkopf- oder Gelenkknorpel werden bis zur Auflösung mit Wasser gekocht. Die Gallerte behandelt man, wie beim Glutin angegeben ist. Der getrocknete Rückstand wird zur vollständigen Reinigung mit Alcohol erschöpft.

Das zweckmässigste Verfahren ist nach *Hoppe* folgendes:

Die Knorpel werden zur Loslösung des Perichondriums etwas gekocht, dann nach Entfernung desselben in dünne Stücke geschabt, einige Stunden in kaltem Wasser macerirt, und im Papin'schen Topfe 3/4—1 Stunde lang unter einem Drucke von 2 — 3 Atm. gekocht. Ist der Topf auf 100° C. erkaltet, so wird die Flüssigkeit möglichst schnell filtrirt, das Filtrat eingedampft, mit kaltem Wasser behandelt, der Rückstand wieder getrocknet, gepulvert, mit Alcohol ausgekocht und sodann bei 120° getrocknet. Zur Entfernung der anorganischen Salze kann man die Chondrinlösung gleich nach dem ersten Filtriren mit Essigsäure fällen und den Niederschlag mit Wasser behandeln.

Nachweis. Bevor eine Prüfung auf Chondrin stattfinden kann, muss vorerst eruirt sein, ob man es überhaupt mit *Leim* zu thun hat, was durch die Eigenschaft desselben, auch noch in sehr verdünnten Lösungen beim Erkalten zu gelatiniren, erkannt wird. Die

eigentliche Prüfung auf Chondrin fällt dann mit der Unterscheidung von Glutin zusammen. Man versetze zu diesem Zwecke die wässrige Lösung mit *Essigsäure*, *Alaun* und *Metallsalzen*, entstehen durch diese Reagentien Niederschläge, so ist die fragliche Leimsubstanz *Chondrin* und nicht Glutin, welch letzteres weder durch Essigsäure, noch durch Alaun gefällt wird.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den zu den Abkömmlingen der eiweissartigen Körper gezählten Stoffen kommen *Pyin* und *Schleimstoff* im Organismus *gelöst* vor; der *Hornstoff* ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln *unlöslich*, und, wenn gleich noch nicht isolirt, Hauptbestandtheil des sogenannten Horngewebes, sowie das *Chitin* der wesentliche Bestandtheil des hornartigen Gewebes der Gliederthiere ist. Namentlich das Chitin ist es, welches durch seine Zersetzungsproducte es nicht unwahrscheinlich macht, dass manche stickstoffhaltige Körper dieser Gruppe Paarlinge mit Kohlehydraten sein dürften. *Hornstoff*, *Chitin* und *Fibroin* haben geringe Löslichkeit mit einander gemein. *Glutin* und *Chondrin* sind *nicht* Bestandtheile des Thierorganismus, sondern Producte der Einwirkung kochenden Wassers auf die *leimgebenden Gewebe.* Chondrin erhält man *nur* aus den *permanenten* Knorpeln, und aus dem Enchondrom, aus letzterem jedoch auch nicht immer.

Was die Unterscheidung der einzelnen Stoffe anbelangt, so unterscheidet sich das *Pyin* vom *Schleimstoff* durch die Fällbarkeit mittelst Quecksilberchlorid, Bleizucker und Gallustinctur, — das *Horngewebe* lehrt die Histologie erkennen, und kann selbes mit einem andern Stoff nicht leicht verwechselt werden, auch *Fibroin* und *Chitin* sind durch die Eigenschaft, immer die Form des Gewebes zu zeigen, von dem sie stammen, hinreichend characterisirt, überdiess ist Chitin selbst in concentrirten Kalilösungen unlöslich, während das Fibroin in starker Kalilauge löslich, und aus derselben in seiner ursprünglichen Form durch Wasser fällbar ist. *Chondrin* und *Glutin* endlich können nicht leicht miteinander verwechselt werden, da ihr Verhalten in der wässrigen Lösung so wesentlich verschieden ist. Das Chondrin wird durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt, das Glutin nicht, dagegen bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht.

Von den eiweissartigen Körpern unterscheiden sich alle durch ihre Zusammensetzung, die meisten auch noch durch ihre Nichtfällbarkeit durch Kaliumeisencyanür, und ihr Verhalten gegen Essigsäure.

§. 33.

Ptyalin und Pepsin

sind zwei noch keineswegs genügend gekannte Stoffe, die zu den eiweissartigen Körpern in gewisser Beziehung stehen. Es sind durch Alcohol fällbare höchst wirksame *Fermentkörper.* Das Pty-

alin ist *das Ferment des Speichels und wirkt zuckerbildend auf Amylacea*, das *Pepsin* ist das Ferment (Verdauungsprincip) *des Magensafts.* Letzteres wird durch Alcohol und Bleisalze aus dem wässrigen Auszug der Magenschleimhaut gefällt. Die Isolirung chemisch wohlcharacterisirter Verbindungen aus diesen merkwürdigen Substanzen ist noch nicht gelungen, und es herrscht in den Angaben über ihre chemischen Eigenschaften so gut wie keine Uebereinstimmung.

Dritte Gruppe.

Thierische Farbstoffe.

§. 34.

Im Allgemeinen sind unsere chemischen Kenntnisse von der Natur der thierischen Farbstoffe sehr beschränkt, und wir sind weder über ihre Zusammensetzung, noch über ihren eigentlichen chemischen Character und ihre Entstehung im Klaren.

Alle, mit Ausnahme der Carminsäure, sind stickstoffhaltig, gewöhnlich amorph, kommen theils in Lösung, theils aufgeschwemmt vor, und besitzen in höherem oder geringerem Grade die Eigenschaft, sich unter dem Einflusse des Lichts und der atmosphärischen Luft weiter zu verändern. Ob alle, wie man vermuthet hat, durch eine Metamorphose des Blutfarbestoffs und aus diesem entstehen, ist noch nicht definitiv entschieden, doch ist es durch neuere Untersuchungen wenigstens in Betreff einiger wahrscheinlich geworden.

Es werden unter den thierischen Farbstoffen abgehandelt: Hämatin, Melanin, Gallenfarbstoff, Harnfarbstoff und Coccusroth. Unter dem Namen Uroglaucin, Uroxanthin und Urrhodin hat *Heller* drei Farbstoffe aus dem Harn beschrieben, die jedoch noch nicht genügend studirt und wahrscheinlich *Producte*, nicht *Educte* der Untersuchung sind. Es mag genügen, ihre Namen angeführt zu haben.

§. 35.

1. Hämatin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff .	63,547
		Wasserstoff .	5,445
		Stickstoff . .	10,396
		Sauerstoff . .	11,881
		Eisen	6,931
			100,000

Formel: $C_{44}\ H_{22}\ N_3\ O_6$ Fe. (*Mulder.*)

Das Hämatin stellt den rothen Farbstoff des Blutes der höheren Thiere dar, und findet sich zunächst nur in den Blutkörper-

chen als *wahrscheinlich flüssiger* Inhalt derselben. Bei verschiedenen pathologischen Zuständen aber, wo das Blut eine Art Zersetzung erleidet und gewisse Bestandtheile desselben aus den Gefässen in die umliegenden Gewebe treten, scheint auch das Hämatin als solches abgelagert werden zu können, und in bluthaltigem Harn entdeckt man nicht selten durch das Microscop keine Blutkörperchen, da dieselben in Folge einer Zersetzung oder mittelst des vielen Wassers sich aufgelöst haben, obgleich Hämatin zugegen ist.

Die Darstellung eines löslichen Hämatins ist noch nicht gelungen, und unsere Kenntnisse beschränken sich auf die unlösliche Modification desselben.

So wie wir es darzustellen vermögen, stellt es ein bräunlich-schwarzes, geruch- und geschmackloses, hie und da glänzende Puncte zeigendes Pulver dar, welches in Wasser, Aether und Alcohol unlöslich ist. Zuweilen aber nimmt kochender Weingeist einen Theil auf. Auch in fetten und ätherischen Oelen ist es wenig löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, riecht es nach verbranntem Horn, schmilzt nicht und gibt eine poröse Kohle, nach ihrer vollständigen Verbrennung bleibt *reines Eisenoxyd* zurück. Das Eisen ist ein wesentlicher Bestandtheil des Hämatins.

Salpetersäure löst das Hämatin unter Zersetzung mit rothbrauner Farbe auf.

Chlorgas mit *trockenem* Hämatin zusammengebracht verbindet sich damit und bildet eine *dunkelgrüne in Weingeist lösliche Verbindung*. Die weingeistige Lösung ist neutral und wird von Säuren und Alkalien nicht verändert. Leitet man dagegen Chlor in *mit Wasser angerührtes* Hämatin, so entfärbt sich der Farbstoff augenblicklich, alles Eisen des Hämatins löst sich als Eisenchlorid auf, und es werden weisse Flocken abgeschieden. Diese Flocken, in Alcohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich, sind nach *Mulder* eine Verbindung von *eisenfreiem* Hämatin mit *chloriger Säure*.

Wird Hämatin in feinvertheiltem Zustande mit concentrirter *Schwefelsäure* digerirt (in einer verschlossenen Flasche) und nach etwa 48 Stunden mit Wasser verdünnt, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und es findet sich in der Lösung schwefelsaures Eisenoxydul gelöst. Wird diese Operation mehrmals wiederholt, so lässt sich nach *Mulder* dem Hämatin sämmtliches Eisen entziehen, und es bleibt *eisenfreies* Hämatin zurück.

Mineralsäuren, verdünnt angewandt, bilden mit dem Hämatin in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Verbindungen. Wird die weingeistige braunrothe Lösung des schwefelsauren oder salzsauren Hamatins mit Wasser vermischt, so entsteht ein Niederschlag,

Alkalien, ätzende und kohlensaure, lösen auch in sehr verdünntem Zustande das Hämatin mit Leichtigkeit auf, Säuren schla-

gen aus den alkalischen Lösungen das Hämatin in Verbindung mit den Säuren nieder.

Silber-, Blei- und Kupferoxydsalze fällen das Hämatin aus seinen ammoniakalischen Lösungen vollständig; kocht man eine Auflösung von Hämatin in schwefelsäurehaltigem Weingeist mit Bleioxyd, so wird die Lösung vollkommen entfärbt.

Mit *schwefelsaurem Natron* zusammengerieben, löst sich das Hämatin grossentheils in Wasser auf; wird dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit frisch aus der Ader gelassenem *Blute* vermischt, so erhalten die Blutkörperchen die Eigenschaft, sich auf einem Filter sammeln zu lassen, und es läuft ein nur wenig röthlich gefärbtes Serum durch.

Unterchlorige Säure färbt das Hämatin, so lange es im Blute aufgelöst ist, dunkel, ja fast schwarz, während alle vegetabilischen Pigmente und andere thierische Farbstoffe durch diese Säure entfärbt werden.

Feuchtes Eisenoxydhydrat verbindet sich mit dem Hämatin und entzieht letzterem die Fähigkeit, sich in kaltem Wasser zu lösen. Aus einer mit Hämatin versetzten *Eisenchloridlösung* fällt Ammoniak mit dem Eisenoxydhydrat das Hämatin.

Thonerdehydrat verhält sich ähnlich. Durch *Kalilösung* kann dem Eisenoxydhydrat und Eisenrost das Hämatin entzogen werden.

Darstellung. Frisch gelassenes Blut wird mit einer concentrirten Glaubersalzlösung vermischt und filtrirt; die Blutkörperchen bleiben auf dem Filter zurück und werden ein paarmal mit der Glaubersalzlösung ausgewaschen. Möglichst vom Serum befreit, werden sie in Wasser gelöst, die wässrige Lösung durch Erhitzen coagulirt (das Coagulum besteht aus Globulin und Hämatin) und abermals filtrirt. Das auf dem Filter zurückbleibende rothbraune Coagulum, getrocknet und gepulvert, zieht man mit schwefelsäurehaltigem Weingeist so lange aus, als sich derselbe noch färbt, und filtrirt. Das Filtrat, mit Ammoniak gesättigt, setzt schwefelsaures Ammoniak und etwas Globulin ab; hievon durch das Filter befreit, wird es im Wasserbad zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Wasser, Alcohol und Aether extrahirt, nochmals in ammoniakhaltigem Weingeist gelöst, filtrirt, abgedampft, und mit Wasser ausgezogen.

Nachweis. Die Frage, ob in irgend einer thierischen Flüssigkeit Hämatin zugegen sei, dürfte wohl in der Mehrzahl der Fälle mit jener zusammenfallen, ob sie *Blut* enthält. Hier aber ist es nicht die Chemie, welche den sichersten und schnellsten Aufschluss gibt, sondern das *Microscop*, welches uns die mit keinem andern histologischen Gebilde zu verwechselnden *Blutkörperchen* zeigt. Sind jedoch, wie diess allerdings zuweilen, namentlich im Harn, vorkömmt, dieselben in Folge einer Zersetzung des Blutes bereits zerstört oder aufgelöst, so tritt allerdings die Chemie ein. Eine solche Flüssigkeit ist gewöhnlich mehr oder we-

niger braunroth gefärbt, enthält immer wegen des Blutgehaltes *Albumin*, und coagulirt daher in der Hitze. Das Coagulum ist *bräunlichroth*, nach dem Trocknen fast *schwarz*. Gepulvert und mit schwefelsäurehaltigem Alcohol behandelt, färbt sich derselbe, wenn Hämatin zugegen war, braunroth oder wenigstens röthlich; wird der Auszug verdampft und verkohlt, so bleibt nach Verbrennung der Kohle eine röthliche Asche, welche *Eisenoxyd* enthält. Auch das ursprüngliche Coagulum gibt natürlich eine eisenhaltige Asche. Ob irgend eine farbstoffige Ablagerung in einem Organe Hämatin enthält, ist eine Frage, die damit zusammenfällt, ob sich diese Ablagerung aus extravasirtem Blut gebildet hat. Die histologische Untersuchung und namentlich das Studium der Entwicklung solcher Ablagerungen gibt hier wohl den entscheidendsten Aufschluss.

Rein dargestelltes Hämatin zu erkennen, lehrt das oben mitgetheilte Verhalten desselben zu Reagentien und Lösungsmitteln*).

§. 36.

Ausmittelung von Blutflecken.

Es dürfte hier der passendste Ort sein, das Verfahren mitzutheilen, welches man einzuschlagen hat, wenn die Frage entsteht, ob Flecken auf Zeugen, Klingen etc. von *Blut* oder andern Farbstoffen und Verbindungen herrühren, eine Frage, welche wegen ihrer *gerichtlich-medicinischen* Bedeutung dem Arzte und Chemiker zuweilen zur Entscheidung vorgelegt wird.

Vorzugsweise ist es auch hier die Ausmittlung und Darstellung des *Hämatins*, welche, wenn sie gelingt, entscheidenden Aufschluss gibt, doch können zur Unterscheidung der hier möglichen Fälle auch noch andere Reactionen Anwendung finden, die sich auf das Verhalten der fraglichen Flecken im Allgemeinen beziehen.

Von *Rostflecken* unterscheiden sich die Blutflecken wie folgt:

1) Rostflecken sind heller und matter, *Blutflecken* dunkler und glänzend.
2) Erhitzt man die Klinge etc., worauf sich die Flecken befinden, so verschwinden sie nicht, wenn sie von *Rost* herrühren, Blutflecken schuppen sich aber leicht ab.
3) Bringt man auf die Flecken *Salzsäure*, so lösen sie sich auf, wenn es *Rostflecken* waren, *nicht so* Blutflecken; die Lösung gibt im ersteren Falle die Reactionen des Eisens.

Flecken, hervorgebracht durch *organische Säuren*, *pflanzliche Farbstoffe*, können ebenfalls mit Blutflecken verwechselt werden.

Entfernt man, wenn es angeht, die Flecken vom Zeug, der

*) Angaben, die in neuester Zeit von *v. Wittich* über Darstellung und Eigenschaften des Hämatins gemacht wurden (Journ. f. pract. Chem. Bd. 61. S. 11 u. ff.), bedürfen noch weiterer Bestätigung, und können vor der Hand in diesem Werkchen nicht berücksichtigt werden.

Klinge etc., bringt sie in ein Proberöhrchen und erhitzt über der einfachen Weingeistlampe, so entwickeln sich, wenn es Blutflecken waren, die Producte der trockenen Destillation stickstoffhaltiger thierischer Körper, worunter *Ammoniak*, und ein in den obern Theil des Röhrchens während der Operation gebrachtes feuchtes geröthetes Lacmuspapier wird *blau;* rührte hingegen der Flecken von organischen Säuren oder pflanzlichen *stickstofffreien* Farbstoffen her, so erhält man *saure* Destillationsproducte, welche Lacmuspapier *röthen.* Hiebei hat man aber zu berücksichtigen, dass *Eisenrost* für sich schon Ammoniak entwickelt, und es ist bei Gegenwart von Eisenrost nicht die Entwicklung von Ammoniak, sondern das Auftreten des brenzlichen Geruches, welcher die Verkohlung eiweissartiger Körper bezeichnet, characteristisch. Noch sicherer verfährt man in diesem Falle, wenn man den schwach erhitzten Eisenrost mit dem gleichen Volumen Kalium oder Natrium zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, mit Eisenoxydul-Oxydlösung und dann mit Salzsäure versetzt. War Blut oder eine stickstoffhaltige Substanz zugegen, so bildet sich Berlinerblau, bei sehr geringen Mengen nimmt die Lösung eine grüne Farbe an.

Wird der Gegenstand, auf welchem sich die Flecken befinden, der Zeug, die Klinge etc. etc. in destillirtes Wasser getaucht, und einige Zeit darin gelassen, so löst sich das Blut in röthlichen Streifen auf, und ertheilt der Flüssigkeit eine mehr oder minder ausgesprochene Färbung. Nimmt man den Zeug, die Klinge etc. dann heraus, so kann man mittelst des Microscops oder der Loupe daran das Fibrin nicht selten noch deutlich erkennen.

Mit der so erhaltenen Flüssigkeit stellt man folgende Versuche an:

1) Wird *Chlorwasser* zugesetzt, so färbt sich dieselbe grünlich, bald aber entfärbt sie sich vollkommen, und setzt weissliche Flocken ab.
2) *Ammoniak* verändert die Lösung nicht, wenn der Flecken von Blut herrührte, organisch-pflanzliche rothe Farbstoffe färben sich mit Ammoniak gewöhnlich *blau.*
3) *Salpetersäure* erzeugt, im Fall es Blutflecken waren, wegen des Albumins eine weissliche Trübung oder auch wohl einen weissen Niederschlag.
4) *Gallustinctur* erzeugt ebenfalls einen Niederschlag.
5) Die Lösung abgedampft und eingeäschert gibt eine eisenhaltige Asche, wenn es Blutflecken waren.
6) Wird die Lösung erhitzt, so trübt sie sich in Folge der Gerinnung des Albumins. War die Lösung sehr verdünnt, so entsteht oft nur eine Opalisirung. Die Farbe des Gerinnsels ist schmutzig röthlich, es löst sich leicht in heisser Kalilauge auf; die Farbe der Auflösung ist mehr oder minder grünlich, sie hat aber das Eigenthümliche, bei einer ge-

wissen, aber nicht zu starken Verdünnung nur beim durchgehenden Lichte grün zu erscheinen, beim darauffallenden ist sie roth.

Wird der Zeug mit den Flecken mit schwefelsäurehaltigem Weingeist in der Wärme behandelt, so verschwindet der Flecken im Zeuge, wenn er von Blut herrührte. Wird die Lösung verdampft, verkohlt und eingeäschert, so bleibt Eisenoxyd zurück, welches, in Salzsäure gelöst, die bekannten Reactionen des Eisens gibt. (*Lecanu.*)

Werden die Flecken mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen, und dann in Glasröhren die erhaltene Lösung concentrirt, so erscheint die Auflösung bei einem gewissen Concentrationsgrade im reflectirten Lichte roth, im durchfallenden grünlich, falls Blut zugegen war.

Wird der Gegenstand, auf dem sich die Flecken befinden, oder wo möglich letztere allein durch 1 — 2 Minuten mit *chloriger Säure* zusammengebracht, die wo möglich frei von Quecksilberchlorid sein soll, so werden sie nicht zerstört, wenn sie von Blut herrührten, während die meisten andern Farbstoffe von chloriger Säure gebleicht werden. Blutflecken werden dadurch braun; wird jedoch die Säure länger angewandt, so verschwinden auch die Blutflecken (*Persoz*). Statt der chlorigen Säure kann man auch Chlorkalk oder Chlornatron mit Salzsäure versetzt anwenden. (*Buchner sen.*)

§. 37.

2. Hämatoidin.

Zusammensetzung: unbekannt.

Das Hämatoidin, dessen Natur trotz sorgfältiger Untersuchungen noch immer nicht vollständig ermittelt ist, welches aber zum Blut- und Gallenfarbstoffe jedenfalls in einer ganz bestimmten Beziehung steht, wurde bis nun in dem Blutextravasate, welches in Folge geplatzter Gräf'scher Follikel bei der Menstruation oder Conception entsteht, in alten Gehirnextravasaten, obliterirten Venen, hämorrhagischen Milzinfarcten, Hautsugillationen und in Eiterhöhlen der Extremitäten aufgefunden.

Bis nun ist es nicht gelungen, das Hämatoidin in grösserer Menge und rein zu erhalten; unsere Kenntnisse dieses Körpers sind daher noch ziemlich unvollkommen und beziehen sich meist auf sein Verhalten unter dem Microscop.

Das Hämatoidin, sowie man es unter dem Microscop findet, erscheint unter der Gestalt amorpher Körnchen, Kugeln, oder zackiger Massen, oder in wohl ausgebildeten dem monoklinischen System angehörigen Krystallen: schiefe rhombische Säulen, den Gypskrystallen nicht unähnlich, oder auch wohl reine Rhomboeder;

Funke's Atlas, Taf. 6, Fig. 3.
Robin et Verdeil Atl. Taf. XLIII. Fig. 4 u. 5 u.
Taf. XLIV. Fig. 3.

Die Krystalle sind stark lichtbrechend und durchsichtig, von gelbrother, rein rother oder rubinrother Farbe.

Das Hämatoidin ist microchemischen Untersuchungen *Virchow's*, seines Entdeckers, zufolge in Wasser, Alcohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien *unlöslich*. *Concentrirte Kalilauge* macht das Hämatoidin brennender roth, allmählich lockert sich aber die Masse auf und zerfällt in rothe Körnchen, die sich allmählich auflösen, durch Neutralisation des Alkali's wird die Substanz nicht wieder präcipitirt. *Concentrirte Mineralsäuren*, namentlich *Schwefelsäure*, machen die scharfen Contouren der Krystalle verschwinden, ihre Farbe geht zuerst in *Braunroth*, dann in *Grün*, *Blau* und *Rosa* über, und verschwindet endlich in einem schmutzigen *Gelb*.

Die von *Virchow Bilifulvin* genannten Krystalle und krystallinischen Massen, in der Galle solcher Personen, die an Leberkrebs oder Retention der Galle in der Leber gelitten haben, aufgefunden, scheinen mit Hämatoidin entweder identisch zu sein, oder doch dazu in nächster Beziehung zu stehen. Es scheinen sich diese Krystalle überall da zu bilden, wo stagnirende Galle vorhanden ist.

Darstellung. Eine Methode zur Darstellung des Hämatoidins fehlt noch, was sich leicht aus dem Umstande erklären lässt, dass man ja über die Natur dieser Krystalle noch keineswegs im Reinen ist.

Nachweis. Gründet sich auf die microscopische Untersuchung, natürlich mit Berücksichtigung des Objects, in welchem sich für Hämatoidin zu haltende Krystalle zeigen, und auf ihr microchemisches Verhalten.

§. 38.

3. Melanin, Pigmentum nigrum.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff .	58,084
		Wasserstoff .	5,917
		Stickstoff . .	13,768
		Sauerstoff . .	22,231
			100,000

Rationelle Formel: unbekannt *).

Das Melanin findet sich als schwarzer dichter Ueberzug an der Innenfläche der Choroidea des Auges; ob das schwarze Pig-

*) Obige procentische Zusammensetzung bezieht sich nur auf das schwarze Pigment des Auges, und ist das Mittel aus drei Analysen, welche *Scherer* damit angestellt hat. Schwarzes Pigment aus pathologischen Lungen hat *C. Schmidt* in zwei Fällen analysirt, aber keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Es war kohlenstoffreicher als das Pigment des Auges, doch so wie dieses stickstoffhaltig. In dem Pigment aus der Choroidea fand *Lehmann* 0,254 % *Eisen*.

ment in melanotischen Geschwülsten, in den Lungen, Bronchialdrüsen, dem Malpigh'schen Schleimnetz der Neger, endlich das *Melain Bizio's* in der Dinte des Dintenfisches mit dem obigen identisch ist, ist noch unentschieden, doch verhält es sich im Allgemeinen diesem ähnlich.

Die eigentliche chemische Natur dieses Pigmentes nicht minder, wie die der übrigen thierischen Farbstoffe, ist noch sehr im Dunkeln, manche Erscheinungen, wie namentlich auch der Eisengehalt, sprechen für eine Entstehung aus dem Blutroth. Für das Melanin ist diess durch histologische Untersuchungen von *Virchow* und *Kölliker* ganz besonders wahrscheinlich geworden.

Das Melanin stellt ein schwarzes, feines, unter dem Microscop gewöhnlich amorph erscheinendes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches mit Wasser angerührt in selbem einige Zeit suspendirt bleibt, und dem Wasser eine schwärzlich-braune Färbung ertheilt. Es ist unlöslich in Wasser, Alcohol, Aether, verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure.

An der Luft auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es nicht, verbrennt mit lebhaftem Lichte, und die Kohle verglimmt von selbst zu einer weissgelblichen Asche, welche aus Kochsalz, Kalk, Knochenerde und etwas Eisenoxyd besteht. Bei der trockenen Destillation gibt es ammoniakhaltige Producte, riecht aber nicht wie verbranntes Horn.

Wird Melanin mit concentrirter *Salpetersäure* erwärmt, so löst es sich unter stürmischer Entwicklung von Untersalpetersäure allmählich zu einer braunen Flüssigkeit auf, aus welcher Lösung Wasser und kaustische Alkalien einen gelbbraunen Körper niederschlagen.

Chlor macht das Pigment nicht verschwinden, sondern färbt es hellbraun. Wird das so veränderte Melanin mit Kali behandelt, so wird es wieder dunkler, und zugleich löst sich ein Theil mit dunkelbrauner Farbe auf.

Aetzende Alkalien, namentlich *verdünnte Kalilauge*, lösen das Melanin nach längerer Einwirkung unter Ammoniakentwicklung unvollständig auf. Zusatz von Säuren zur Lösung bewirkt eine schwärzlich-graue Fällung.

Concentrirte Schwefelsäure mit Melanin erhitzt, entwickelt schweflige Säure und löst selbes zu einem schwarzen durch Wasser fällbaren Liquidum.

Darstellung. Man erhält das Melanin möglichst rein, wenn man die Choroidea des Auges, nachdem die Retina weggenommen worden ist, von der Sclerotica abzieht, in einen leinenen Lappen bindet, und mit mehrfach erneutem reinen Wasser das Melanin mechanisch auswäscht. Das längere Zeit in dem Wasser suspendirte schwarze Pulver setzt sich endlich vollständig zu Boden, wird auf einem Filter gesammelt, mit Alcohol und Aether erschöpft und getrocknet.

Nachweis. Das Melanin characterisirt sich durch seine Farbe, sein Vorkommen, wobei zu bemerken ist, dass es in der Choroidea in eigenthümlichen hexagonalen Zellen eingeschlossen erscheint, und sein Verhalten gegen Reagentien genügend. Mittel, um das Melanin des Auges von anderen schwarzen thierischen Pigmenten zu unterscheiden, fehlen uns, sie scheinen übrigens auch *im Wesentlichen* mit dem Pigmentum nigrum oculi identisch zu sein. Eine *Verwechslung* wäre möglich mit *Schwefeleisen*, welches, wie *J. Vogel* zuerst beobachtet hat, zuweilen in Gewebe infiltrirt vorkömmt, und namentlich häufig als schwarze oder schwarzblaue Färbung die Wände schlechter stinkender Abscesse bekleidet, oder auch wohl als schiefergraue Farbung an der Oberfläche der Leber, der Milz und des Darmkanales erscheint. Um jeden Zweifel zu beseitigen, bringe man zum fraglichen Pigmente *concentrirte Essigsäure; Schwefeleisen* wird sich allmählich unter Entwicklung von *Schwefelwasserstoff* auflösen, und übersättigt man die saure Lösung mit *Schwefelwasserstoff-Ammoniak*, so wird abermals Schwefeleisen präcipitirt. Melanin wird durch *verdünnte Mineralsäuren und concentrirte Essigsäure* nicht verändert. Statt der Essigsäure kann man auch Salzsäure anwenden.

§. 39.

3. Gallenfarbstoff.

Zusammensetzung: unbekannt.

Wie der Name schon ergibt, findet sich der Gallenfarbstoff in der Galle des Menschen und der Thiere, ferner, wenn gleich verändert, in den Darmcontentis, den festen Excrementen, pathologisch im Blut, andern serösen Flüssigkeiten, in der Milch, dem Harn, Speichel und Schweiss, endlich in Gallensteinen. Bei höheren Graden von Gelbsucht imbibirt er sich sogar in die Gewebe, selbst in die Knorpel und Knochen. Neuerdings will eine Modification desselben: das *Biliverdin*, *Verdeil* in der Placenta trächtiger Hündinnen gefunden haben. Nach demselben Forscher ist der Gallenfarbstoff wesentlich eisenhaltig. In dem aus Gallensteinen durch Auskochen mit Alcohol erhaltenen Farbstoff fand *Heintz* nur Spuren von Eisen.

Die chemische Natur des Gallenfarbstoffes ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch sehr wenig bekannt, wozu jedenfalls seine ungemein leichte Zersetzbarkeit beiträgt. *Hein*, *Scherer* und *Heintz* haben ihn der Elementaranalyse unterworfen, ohne übereinstimmende Resultate zu erhalten, was seinen Grund darin hat, dass es bis nun noch nicht gelungen ist, und vielleicht auch sobald nicht gelingen wird, ihn rein darzustellen. Er ist kohlenstoffreich und stickstoffhaltig, durch Einwirkung von atmosphärischer Luft, Alkalien und Säuren aber scheint er Kohlenstoff und Wasserstoff zu verlieren. *Heintz* stellt aus seinen Analysen für das Biliphäin oder Gallenbraun die Formel $C_{32}\ H_{18}\ N_2\ O_9$ und für

das Gallengrün (Biliverdin) die Formel C_{16} H_9 NO_5 — auf. Demnach wäre Biliphäin als Biliverdin zu betrachten, dem die Hälfte eines Sauerstoffatoms entzogen ist, und der Uebergang wäre in der That eine Oxydation.

Man hat 3 Gallenfarbstoffe: *Biliverdin* (grün), *Cholepyrrhin* (Biliphäin) und *Bilifulvin* (gelbbraun) unterschieden, sie scheinen aber nur Modificationen eines und desselben Grundstoffes zu sein. Dafür spricht, dass die Farbe einer und derselben Galle unter dem Einfluss der Luft sich verändert, und zwar in ähnlicher Weise, wie durch gewisse chemische Agentien, und dass z. B. durch Farbstoff gelbbraun gefärbter frisch gefällter Gallenblasenschleim zuweilen während des Trocknens an der Luft eine schön grüne Farbe annimmt. Alle diese Modificationen sind noch sehr wenig studirt. Auch der in frischer Galle enthaltene Farbstoff wird durch Säuren grün gefärbt, und man hat gefunden, dass die meisten jener Farbenveränderungen ohne Sauerstoffzutritt nicht stattfinden. Sie scheinen sonach in einer Oxydation begründet zu sein.

Ueber das allgemeine Verhalten des Gallenfarbstoffes fehlen übereinstimmende Angaben aus dem sehr begreiflichen Grunde, weil es bisher noch nicht gelungen ist, ihn rein und als wohlcharacterisirten Körper darzustellen. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien scheint sich der Gallenfarbstoff zu verändern, sondern in der Galle selbst tritt er in den verschiedensten Modificationen auf, wie sich diess daraus ergibt, dass die Galle einer und derselben Thierspecies (Mensch, Ochs, Schwein) bald braun, bald gelb, bald endlich grün ist.

Die am häufigsten vorkommende Modification, welche *Berzelius* Cholepyrrhin nennt und für die eigentliche Grundsubstanz hält, zeigt gegen *Salpetersäure* ein eigenthümliches Verhalten.

Wird nämlich *salpetrige Säure enthaltende concentrirte Salpetersäure* tropfenweise ohne umzuschütteln zu Flüssigkeiten gesetzt, welche diese Modification des Gallenfarbstoffes enthalten, so bildet sich im unteren Theile der Flüssigkeit eine Zone, welche durch Grün, Blau und Violett ins Rothe übergeht, dann aber schmutzig gelb wird.

Chlor bleicht den Farbstoff bei längerer Anwendung vollständig und schlägt weissliche Flocken nieder; wirkt es nur kurz ein, so ruft es ähnliche Erscheinungen wie Salpetersäure hervor.

Nachweis des Gallenfarbstoffes. In verschiedenen pathologischen Zuständen, Entzündungen, Fiebern mit entzündlichem Character, Gelbsucht und Leberleiden etc. findet sich Gallenfarbstoff in mehreren thierischen Flüssigkeiten, am häufigsten im Harn und im Blut, und es kann der Nachweis desselben für den Arzt von Interesse sein.

1) Im *Harn*, welcher, wenn er Gallenfarbstoff enthält, gewöhnlich dunkel, gesättigt braun, rothgelb, grünbraun, dunkel- bis grasgrün gefärbt ist, schäumt, und ein eingetauchtes Stück

Filtrirpapier gelb oder auch wohl grünlich tingirt, dienen folgende Methoden zur Erkennung desselben:

Man gebe eine Probe Harn am Besten in ein unten spitz zulaufendes Reagenzgläschen, und setze unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung *salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure* tropfenweise und mit der Vorsicht zu, dass man die Säure nicht direct in die Flüssigkeit bringt, sondern an den Wandungen des Gläschens herablaufen lässt; ist Cholepyrrhin, d. h. jene Modification des Gallenfarbstoffes zugegen, welche mit Salpetersäure die oben erwähnte Reaction gibt, so wird sich in der Spitze des Reagenzgläschens eine Zone bilden, die von *Grün* in *Blau*, *Violett*, *Roth* und *Gelb* übergeht. Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, bringt die Reaction nicht hervor. — Ist die Menge des Gallenfarbstoffes sehr gering, so lässt zuweilen auch salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure im Stiche; in diesem Falle wird aber dennoch die Reaction eintreten, wenn man eine Mischung von ungefähr gleichen Theilen Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure anwendet.

Ist jene Modification des Gallenfarbstoffes zugegen, die die erwähnten Farbenveränderungen mit Salpetersäure nicht zeigt, so lässt sich die Gegenwart des Pigments dadurch entdecken, dass man den Harn mit *basisch-essigsaurem Bleioxyd* versetzt; es entsteht ein gefärbter Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, getrocknet, und mit schwefelsäurehaltigem Alcohol extrahirt wird. War Gallenfarbstoff zugegen, so färbt sich der Alcohol *grün (Schwertfeger)*; versetzt man gallenfarbstoffhaltigen Harn mit Chlorbaryum, und kocht den Niederschlag mit Alcohol und etwas Salzsäure, so nimmt der Alcohol eine grüne Farbe an (*Scherer*).

Setzt man solchem Harn eine *Eiweisslösung* zu (wenn er nicht solches schon enthält) und dann *Salpetersäure*, so zeigt das Coagulum eine *blaugrüne* Färbung. Auch das durch Kochen coagulirte Eiweiss zeigt in diesem Falle zuweilen eine solche Färbung *(Heller)*.

Bei *Albumin-* und *Gallenfarbstoff*-haltigem Harn empfiehlt *Heller* noch folgende Methode:

In ein Becherglas gebe man einige Grammes *Salzsäure*, und schütte von dem zu prüfenden Harn unter Umrühren tropfenweise so lange zu, bis das Albumin zu coaguliren beginnt, sodann setze man unter Umrühren Salpetersäure zu, war Gallenfarbstoff zugegen, so wird eine deutliche grüne Farbe hervortreten.

Die angegebenen Methoden finden auch für den Nachweis des Gallenfarbstoffes im *Schweiss* und *Speichel* Anwendung.

2) *Blut*, welches Gallenfarbstoff in irgend erheblicher Menge enthält, zeigt nach der freiwilligen Gerinnung des Faserstoffs gewöhnlich ein dunkles, hochgelb, bräunlich oder auch wohl grünlich gefärbtes Serum, welches nach dem Abdampfen einen mehr

oder weniger deutlich *grünen* Rückstand gibt, der an Alcohol den Farbstoff abgibt.

Setzt man zum Serum *Salpetersäure,* so ist, wie diess auch bei eiweisshaltigem Harn der Fall ist, das Coagulum blaugrün gefärbt, geht aber auch nicht selten die Farbenübergänge in *Roth und Gelb* ein. Auch die *Schwertfeger'sche* Methode lässt sich zum Nachweis des Gallenfarbstoffes im Blut benützen. Ebenso verfährt man bei serösen Flüssigkeiten.

Der Gallenpigmentgehalt *der Gallensteine* gibt sich durch eine mehr oder minder braune Farbe derselben, und durch ihre vollständige oder theilweise Löslichkeit (je nachdem sie ganz oder zum Theil aus Gallenfarbstoff bestehen) in *Kalilauge* zu erkennen; die alkalische Lösung ist gelbbraun, dunkelt an der Luft nach, und wird durch *Salzsäure grün gefällt*; der Niederschlag löst sich in Salpetersäure mit *rother,* in Alkalien mit *grüner* Farbe auf. In der ursprünglichen alkalischen Lösung bewirkt Salpetersäure meist die mehrfach erwähnten Farbenveränderungen.

§. 40.

4. Harnfarbstoff.

Zusammensetzung: Wechselnd.

Trotz vieler und sorgfältiger Untersuchungen sind unsere Kenntnisse von den Farbstoffen des Harns sehr beschränkt.

Sie bilden die Hauptmasse der sogenannten Extractivstoffe des Harns, und sind zum Theil durch Bleizucker, zum Theil durch Bleiessig fällbar. Der Niederschlag durch Bleizucker, sowie der im Filtrat durch Bleiessig erzeugte, in passender Weise möglichst gereinigt, besitzt eine bei verschiedenen Individuen und verschiedenen pathologischen Zuständen wechselnde Zusammensetzung. Als typisch hat sich herausgestellt, dass diese Materien bei Krankheiten der Respiration, der Hautausdünstung und der gallenbereitenden Organe Kohlen- und Wasserstoff-reicher sind, wie bei gesunden Individuen. Der Niederschlag durch Bleizucker ist ferner im Allgemeinen Kohlen- und Wasserstoff-reicher, wie der durch Bleiessig erzeugte.

Beide Niederschläge sind stickstoffhaltig. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 56—60%, der Wasserstoff zwischen 5,10—7,45% und der Stickstoff zwischen 6,25—8,83%. Ausser durch Bleisalze lässt sich der Harnfarbstoff auch durch Säuren niederschlagen, zeigt sich aber überhaupt nicht nur allein in Bezug auf die Zusammensetzung, sondern auch in Farbe, Löslichkeit und allgemeinem Verhalten in hohem Grade verschieden. In noch höherem Grade als der Gallenfarbstoff scheint er einer beständigen Oxydation zu unterliegen. Zuweilen lässt sich aus dem Harn ein schön blauer Farbstoff durch Säuren fällen, welcher getrocknet einen dem Indigo ähnlichen Kupferglanz besitzt, und sich in Al-

cohol mit prächtig purpurblauer Farbe auflöst (Urokyanin, Cyanurin, Uroglaucin).

Bei gewissen Krankheiten, namentlich bei Morbus Brightii ist diese Modification häufiger, und fällt nach *Heller* auch zuweilen freiwillig als ein dunkelblaues Pulver aus dem Harn nieder.

Ueber Darstellung, allgemeines Verhalten und Nachweis lässt sich bei dem schwankenden Zustande unserer Kenntnisse nichts Bestimmtes formuliren.

§. 41.

5. Coccusroth, Carminsäure.

Zusammensetzung der Carminsäure.

In 100 Th.	Kohlenstoff	54,19
	Wasserstoff	4,52
	Sauerstoff	41,29
		100,00

Rationelle Formel: $C_{28}\ H_{14}\ O_{16}$. (Nach *Warren de la Rue.*)

Das Coccusroth ist in reichlicher Menge in der Cochenille, Coccus Cacti, einem Insecte aus der Familie der Aphididae enthalten, welches ursprünglich in Mexico auf Cactus gezogen wird. Der Farbstoff ist seinen Eigenschaften nach den Pflanzenfarbstoffen ganz ähnlich.

Das gewöhnliche Coccusroth ist ein Gemenge mehrerer Körper, worunter die von *Warren de la Rue* entdeckte *Carminsäure* der wesentlichste ist.

Die Carminsäure stellt eine purpurfarbne zerreibliche Masse dar, die unter dem Microscop durchsichtig erscheint. Bei feiner Zertheilung nimmt sie eine schön rothe Farbe an Sie löst sich in Wasser und Alcohol in allen Verhältnissen, dagegen nur wenig in Aether. Sie löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure.

Wird die Carminsäure über 136° C. erhitzt, so entwickelt sich eine saure Flüssigkeit; bei der Rothglühhitze schwillt sie auf, und stösst eine kleine Menge rother Dämpfe aus, welche sich condensiren.

Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, und wird weder durch *fixe Alkalien*, noch durch *Ammoniak* gefällt, in der alcoholischen Lösung dagegen entstehen purpurrothe Niederschläge.

Alkalische Erden erzeugen purpurrothe Fällungen.

Schwefelsaure Thonerde gibt *keinen* Niederschlag, aber auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak fällt die Carminsäure sogleich als prachtvoll carminrother Lack.

Blei-, *Kupfer-*, *Zink-*, *Silber-* und *Quecksilbersalze* geben Niederschläge, *Zinnsalze* eine tief carminrothe Färbung.

Salpetersäure bewirkt Zersetzung der Carminsäure unter Bildung einer eigenthümlichen gelben krystallisirten Nitrosäure, der Nitrococcussäure. Zugleich wird Oxalsäure gebildet.

Darstellung. Die Darstellung der reinen Carminsäure ist sehr umständlich, und besteht im Wesentlichen darin, dass man die wässrige Cochenilleabkochung mit Bleizucker fällt, den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, von Neuem mit einer angesäuerten Bleizuckerlösung niederschlägt, und dieselbe Zersetzung wiederholt. Die auf diese Weise erhaltene Carminsäurelösung wird zur Trockne verdampft, in siedendem absoluten Alcohol gelöst, mit carminsaurem Bleioxyd digerirt, und endlich mit Aether vermischt, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanzen zu fällen. Das Filtrat liefert beim Abdampfen die Carminsäure rein.

Nachweis. Das Carmin ist genügend durch sein Vorkommen, seine Zusammensetzung und sein Verhalten characterisirt. Von den eigentlich thierischen Farbstoffen ist es wesentlich verschieden. Von Carotin, Carthamin, Hämatein und den Farbstoffen des Krapps ist es durch seine Schwerlöslichkeit in Aether unterscheidbar.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den abgehandelten thierischen Farbstoffen stehen Hämatin, Melanin, Gallen- und Harnfarbstoff höchst wahrscheinlich in sehr verwandten Beziehungen, und wenn auch diese Beziehungen noch nicht ganz klar geworden sind, so geht doch aus den Untersuchungen *Virchow's* und Anderer hervor, dass sich Uebergänge zwischen den genannten Farbstoffen nachweisen lassen (Hämatoidin), und dass das Hämatin, — sowie das Blut als die thierische Grundflüssigkeit betrachtet werden muss, — auch gewissermassen als der thierische Grundfarbstoff anzusehen ist, aus dem die übrigen wahrscheinlich in Folge von Oxydations- und Reductionsprocessen hervorgehen.

Alle zeichnen sich durch eine sehr leichte Zersetzbarkeit aus, die sich jedoch in dem Masse steigert, als sich die Farbstoffe durch ihre übrigen Eigenschaften von dem Hämatin entfernen, alle sind stickstoffhaltig, und zeigen in ihrer Zusammensetzung, soweit dieselbe bekannt ist, wenn auch keineswegs Gleichheit, doch eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit. Hämatin und Melanin enthalten Eisen, und es liegt vielleicht nur darin, dass man im Gallen- und Harnfarbstoff kein Eisen mit Sicherheit nachwies, weil es noch nicht gelungen ist, diese Farbstoffe chemisch rein darzustellen.

Der Farbstoff der Cochenille schliesst sich, obwohl ein thierisches Se- oder Excret, nach allen seinen Eigenschaften an die pflanzlichen Farbstoffe an, und wurde hier nur desshalb erwähnt, weil er denn doch dem Thierreich angehört.

Eine Verwechslung der in dieser Gruppe abgehandelten Farbstoffe ist nicht wohl möglich, da sie, wenn gleich ihre chemische Natur noch sehr dunkel ist, doch durch ihr Verhalten gegen bestimmte Reagentien und ihre physicalischen Eigenschaften sich hinreichend characterisiren.

Vierte Gruppe.

Kohlehydrate.

§. 42.

Die zur Gruppe der Kohlehydrate gehörigen Stoffe haben ihren Namen daher erhalten, weil sie sämmtlich eine solche Zusammensetzung besitzen, dass sie als Hydratverbindungen des Kohlenstoffs angesehen werden können. Ihre allgemeine Formel ist $C_x H_n O_n$, d. h. sie enthalten Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten.

Die Kohlehydrate sind meist neutrale, indifferente Verbindungen, d. h. sie besitzen weder einen sauren noch basischen Character, *alle* indifferenten sind nicht-flüchtig, geben bei der trockenen Destillation *saure Producte,* und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien *Oxalsäure.*

Sie sind ferner farblos, geruch- und geschmacklos, in Bezug auf ihre Löslichkeit jedoch zeigen sie die abweichendsten Eigenschaften. Alle sind fest, theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Starke Säuren zersetzen sie unter Bildung von Oxal-, Zucker-, Schleimsäure oder auch wohl gepaarten Salpetersäuren (Schiessbaumwolle). Verdünnte Säuren führen die meisten in Traubenzucker über.

Die meisten der Kohlehydrate gehören dem Pflanzenreiche an, in den Bereich der Zoochemie fallen Cellulose, Paramylon, Traubenzucker, Milchzucker und Inosit.

§. 43.

1. Cellulose.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff . .	43,24
	Wasserstoff . .	6,30
	Sauerstoff . .	50,46
		100,00

Formel: $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Die Cellulose oder der Pflanzenzellstoff ist der wesentlichste Bestandtheil, vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, daher im Pflanzenreiche allgemein verbreitet. Im Thierreich findet sie sich als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (Ascidiae und Thaliadae) und neuerlich ist im Gehirn, und zwar in der Substanz des Ependyma ventriculorum und seinen Fortsetzungen, insbesondere dem Ueberzuge der Hirnventrikel, in der von *Kölliker* als substantia grisea centralis beschriebenen, durchscheinenden Masse im Rückenmark, in der sogenannten Wachs- oder Speckmilz, im Ganglion Gasseri, im atrophirten Nervus opticus, endlich in osteomalaischen Knochen eine bereits früher unter dem Namen corpora amylacea des Gehirns *(Purkinje)* bekannte Substanz als

Cellulose in Bezug auf das Verhalten gegen Jod und nachherige Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure angesprochen worden *(Virchow)*.

Die auf passende Weise gereinigte Cellulose besitzt je nach den Stoffen, aus denen sie dargestellt wurde, abweichendes äusseres Ansehen, und kömmt mit dem *Chitin* darin überein, dass sie so, wie dieses, in gereinigtem Zustande gewöhnlich noch die Form des Gewebes zeigt, welches zu ihrer Bereitung diente. Im Allgemeinen aber ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, und *unlöslich* in Wasser, Alcohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Säuren (verdünnten) und Akalien. Bei der trockenen Destillation gibt sie *saure* Producte (worunter Essigsäure) und ölige empyreumatische Stoffe. Durch Kochen mit *Schwefelsäure* geht die Cellulose in Krümelzucker über. Durch *Jod* wird sie schön *violet-blau* gefärbt.

Starke Salpetersäure bewirkt eine Zersetzung der Cellulose, die hauptsächlich in der Bildung von Verbindungen besteht, in denen Wasser oder Wasserstoff allein durch NO_5 oder NO_4 vertreten ist. Alle diese Verbindungen sind *explodirend* (Xyloidin, Schiessbaumwolle oder Pyrolignin).

Darstellung. Zur Darstellung der Cellulose behandelt man Hollundermark, Baumwolle, Leinwand, Papier etc. mit Weingeist, Aether, schwacher Kalilauge, verdünnter Salzsäure und Wasser, so lange diese Stoffe noch etwas aufnehmen. Zur Reindarstellung derselben aus den Thieren, wo sie vorkömmt, dürfte sich *Salpa* am Besten eignen, welches Thier zu $^2/_3$ aus Cellulose besteht.

§. 44.

2. Paramylon.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff . .	44,44
	Wasserstoff . .	6,18
	Sauerstoff . .	49,38
		100,00

Formel: $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

Diese dem gewöhnlichen Stärkmehl isomere Substanz wurde bis nun nur in einer Infusorienspecies: *Euglena viridis* gefunden. Diese Thiere enthalten eine grosse Anzahl von kleinen Körnern, welche beim Zerdrücken der Thiere unter dem Microscop reichlich austreten, ohne dass sie unter einander zusammenhängen. Diese Körner stellen nach ihrer Isolirung und Reinigung einen dem Stärkmehl ähnlichen Körper dar, dessen Eigenschaften folgende sind.

Das Paramylon stellt eine weisse körnige Masse dar, welche in verdünnter Kalilauge löslich ist, daraus aber wieder durch Salzsäure in Form eines durchscheinenden, opalisirenden, gelatinös aufgequollenen Körpers gefällt wird, wobei die ganze Flüssigkeit,

wenn sie nicht sehr verdünnt ist, zu einer geléeartigen Masse erstarrt. Sowohl in ursprünglicher, wie durch Kali veränderter Form sind die Körner in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich. Die eingetrocknete durch Kali modificirte Substanz quillt in Wasser auf. Die unveränderten Körner sind weiss, dem Weitzenstärkmehl sehr ähnlich, nur viel kleiner als dieses. Die eingetrocknete durch Kali etc. gereinigte Substanz, stellt kleine unregelmässige durchscheinende, schwach gelblich gefärbte gummiähnliche Stückchen dar, die zähe sind, sich nur sehr unvollkommen zerreiben lassen, und ihr anhängendes Wasser erst bei 110^0 vollständig verlieren.

Beim Erhitzen schmilzt das Paramylon und verbrennt mit ähnlichem Geruche wie Zucker.

In caustischem *Ammoniak* ist das Paramylon unlöslich; sind die *kalischen* Lösungen concentrirt, so scheidet angesäuerter Weingeist die Substanz in weissen Flocken aus, unverändertes Paramylon.

Salzlösungen sind ohne Wirkung.

Wird die alkalische Lösung mit starkem (*nicht angesäuertem*) Alcohol versetzt, so fällt eine Verbindung heraus, welche weiss und flockig ist, aber immer etwas Kohlensäure enthält. Die Verbindung ist durch Kohlensäure leicht zerlegbar, und diese scheidet, durch längere Zeit als Gas in die alkalische Lösung geleitet, das Paramylon fast rein aus.

Das Paramylon wird weder durch *verdünnte Schwefelsäure*, noch durch Diastase in Zucker verwandelt.

Längere Zeit mit *rauchender Salzsäure* gekocht wird es in eine gährungsfähige Zuckerart verwandelt.

Wird das Paramylon auf 200^0 C. erhitzt, so färbt es sich bräunlich, ohne zu schmelzen, und gibt dann an Wasser einen Körper ab, welcher geschmacklos ist, und beim Eindampfen eine gummiähnliche in Weingeist unlösliche Substanz zurücklässt.

Bei Behandlung des Paramylons mit *Salpetersäure* wird reichlich Oxalsäure gebildet.

Jod bewirkt *nicht* die für Stärkmehl characteristische blaue Färbung.

Darstellung. Dieselbe ist eine sehr umständliche. Eine möglichst grosse Menge von Euglena viridis wird zur Entfernung des Farbstoffs, zuerst mit Aether und Weingeist, und dann durch ein kochendes Gemenge von Weingeist und Salzsäure extrahirt; der mit Wasser angerührte Rückstand wird auf ein baumwollenes Tuch gebracht, welches die Paramylonkörner durchtreten lässt, die Hüllen der Thiere aber zurückhält. Aus dem durchlaufenden milchig getrübten Wasser setzen sich nach längerem Stehen die Paramylonkörner als ein blendend weisser Bodensatz ab.

Zur weiteren Reinigung wird dieser gut ausgewaschene Bodensatz in verdünntem Kali aufgelöst und durch Salzsäure niedergeschlagen, Operationen die öfter wiederholt werden müssen.

Schliesslich wird das Paramylon aus der kalischen Lösung durch ein Gemische von Salzsäure und Weingeist, welch letzterer etwas Farbstoff aufnimmt, niedergeschlagen, und der Präcipitat sorgfältig ausgewaschen.

Nachweiss. Das Paramylon ist characterisirt durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel, durch das Verhalten gegen Jod, durch die Unfähigkeit durch verdünnte Schwefelsäure und Diastase in Zucker überzugehen, sowie dadurch, dass es durch rauchende Salzsäure in Zucker und durch Erhitzen in eine gummiähnliche Substanz übergeht. Gewissheit in letzter Instanz gibt die Elementaranalyse.

§. 45.

3. Krümelzucker, Traubenzucker, Harnzucker.

Zusammensetzung. In 100 Theilen.

Wasserfrei:	Kohlenstoff . .	40,00.	Krystallisirt	36,36
	Wasserstoff . .	6,66.	. . . .	7,07
	Sauerstoff	53,34.	. . . .	56,57
		100,00.		100,00.
	Formel:	$C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$		$C_{12}\,H_{12}\,O_{12} + 2$ aq.

Der Krümelzucker, die einzige direct gährungsfähige Zuckerart findet sich im Pflanzen- und Thierreiche sehr verbreitet. In letzterem kömmt er theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben vor. *Normal* findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genusse stärkmehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, — im Blute (in grösserer Menge im Lebervenenblute) — im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerei, und zwar im Eiweiss und Eidotter, — im Harn des Fötus der Kuh von 5 bis zu 7 Monaten, und in dem des Schafes von 2 Monaten, — in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit von Rindern, Schafen und Schweinen, und in der Leber, — *pathologisch* im Harn bei Diabetes mellitus, vielleicht auch in anderen Krankheiten, nach Reitzung oder Verletzung der medulla oblongata, — und bei Diabetes überhaupt in verschiedenen Se- und Excreten.

Der rein dargestellte Krümelzucker krystallisirt selten deutlich, sondern erscheint gewöhnlich in warzigen, krümlichen, auch wohl blumenkohl-ähnlichen Massen, zuweilen jedoch auch in Blättchen von rhombischem Habitus. Er ist weiss oder auch wohl gelblich (nimmt aber mit der Zeit eine etwas dunklere Farbe an), geruchlos, weniger süss wie Rohrzucker, mehr wie Milchzucker, in 1⅓ seines Gewichts kaltem Wasser löslich, in kochendem in jedem Verhältniss. Er ist ferner löslich in wasserhaltigem Weingeist, schwerlöslich aber in absolutem Alcohol. Bei 100° C. verliert er sein Krystallwasser (2 Aequ.), höher erhitzt wird er zu *Caramel*, liefert saure Destillationsproducte und eine voluminöse glänzende, schwer verbrennliche Kohle. Er ist *direct gährungsfähig*, d. h. er

zerfällt ohne weitere Veränderung bei Gegenwart von Hefe und mittlerer Temperatur in Kohlensäure und Weingeist. ($C_{12}H_{12}O_{12}$ geben 2 Aequ. Alcohol = $C_8H_{12}O_4$ und 4 Aequ. Kohlensäure = C_4O_8.) In Berührung mit thierischen Membranen und eiweissartigen Körpern liefert er *Milch*- und *Buttersäure*. In gewöhnlichem Harn von Menschen oder Thieren geht er bei mittlerer Temperatur in eine noch nicht näher studirte Säure über. Salpetersäure verwandelt ihn in *Zuckersäure* und *Oxalsäure*. Seine wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl *nach rechts* ab. Der Krümelzucker bildet endlich wie der Rohrzucker mit Kali, Kalk und Bleioxyd sogenannte *Saccharate*, mit Kochsalz eine schön krystallisirte Verbindung.

Verhalten der Zuckerlösungen gegen bestimmte Reagentien.

1) Wird eine Zuckerlösung in einem Kolben mit etwas Hefe versetzt, und der Kolben durch eine Gasleitungsröhre entweder mit einer durch Wasser gesperrten Glocke, oder mit Barytwasser durch eine rechtwinkelig gebogene unter das Niveau des Barytwassers tauchende Glasröhre in Verbindung gesetzt und der Apparat in einer mittleren Temperatur von 12—25° C. erhalten, so trübt sich die Zuckerlösung nach kurzer Zeit, sie beginnt bedeutend zu schäumen, und es entwickeln sich sehr regelmässig sich folgende Gasblasen, welche sich als Kohlensäure zu erkennen geben. Je nach der Menge der Zuckerlösung in verschiedenem Zeitraume hört die Gasentwicklung auf, die Flüssigkeit wird klar, *sie hat ihren süssen Geschmack* vollständig verloren, und dafür einen weinigen angenommen (Gährung.).

2) Wird eine Zuckerlösung mit etwas *Aetzkali* versetzt und dann *schwefelsaures Kupferoxyd* hinzugefügt, so entsteht entweder kein Niederschlag, oder der bereits gebildete löst sich alsbald zu einer schön blauen Flüssigkeit wieder auf, wird nun erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit orangegelb, trübt sich, und lässt endlich einen gelbrothen Niederschlag von *Kupferoxydul* fallen (*Trommer's* Probe).

Kalische Zuckerlösungen besitzen somit die Fähigkeit, Kupferoxydsalze zu *reduciren*.

3) Setzt man zu Lösungen von Krümelzucker *Kalilauge* und kocht, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich *braunroth*, setzt man Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein eigenthümlicher stechender Geruch, zum Theil an jenen des gebrannten Zuckers, zum Theil an jenen der Ameisensäure erinnernd (*Moore*, *Malaguti*, *Heller*).

4) Bringt man zu Traubenzuckerlösungen eine Auflösung von gereinigter *Ochsengalle* und setzt allmählich, bis zum Verschwinden des entsandenen Niederschlags, reine *concentrirte Schwefelsäure* zu, so färbt sich die Flüssigkeit blass kirschroth, purpurfarben, und endlich sehr dunkelviolett. Wird die Schwefelsäuse zu rasch und

in zu grossem Ueberschuss zugesetzt, so tritt beträchtliche Erhitzung ein und statt der schönen purpurvioletten Färbung erscheint eine braunrothe. (*Pettenkofer's* Probe.)

5) Wird Zuckerlösung mit *verdünnter Schwefelsäure* im Wasserbade abgedampft, so entsteht ein schwarzer glänzender Fleck (*Runge*). *Salzsäure* wirkt ähnlich (*Reich*).

6) Wird in Traubenzuckerlösungen *Kochsalz* bis zur Sättigung aufgelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so bilden sich bei einem gewissen Grade der Concentration ziemlich grosse farblose durchsichtige Krystalle (doppelt sechsseitige Pyramiden, deren Flächenneigung in den Polkanten = 126° 30′), *eine Verbindung von Zucker mit Kochsalz.* Sie sind schwerer löslich in starkem Weingeist wie Traubenzucker.

7) Wird ein mit *Zinnchlorid* getränktes und getrocknetes rein wollenes Gewebe (Merino), mit einer Krümelzuckerlösung befeuchtet, und auf 100° erwärmt, so bildet sich an der Stelle, wo die Befeuchtung stattgefunden, ein glänzend schwarzer Fleck. (*Maumené*). Dieselbe Erscheinung bewirken aber ausser dem Zucker auch die übrigen Kohlehydrate.

Darstellung. Aus diabetischem Harn gewinnt man den Krümelzucker in der Regel am Leichtesten auf folgende Weise. Der Harn wird *im Wasserbade* bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, und hingestellt. Nach längerer keineswegs näher bestimmbarer Zeit krystallisirt der Zucker in krümlichen, gelblichen Massen. Zuweilen gelingt es, die Krystallisation dadurch zu befördern, dass man den syrupartigen Rückstand wiederholt mit Aether übergiesst und diesen freiwillig verdunsten lässt. Durch Behandlung mit absolutem Alcohol (welcher Harnstoff, Extractivstoffe etc. auflöst) und wiederholtes Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Weingeist und Wasser erhält man den Zucker rein.

Aus der Kochsalzverbindung stellt man sich den Harnzucker chemisch-rein dar, indem man die Krystalle in Wasser löst, und mit schwefelsaurem Silberoxyd fällt; die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird verdunstet, und der Rückstand mit Alcohol extrahirt, welcher den Zucker löst. Durch wiederholte Krystallisation wird er vollkommen rein erhalten. (*Lehmann.*)

Nachweis. Die Ermittlung des Zuckers gründet sich zwar im Allgemeinen, er mag wo immer vorkommen, auf dieselben Principien, allein das specielle Verfahren erleidet durch die Natur der betreffenden Flüssigkeit oder des Gewebes Modificationen, die hier näher erörtert werden sollen.

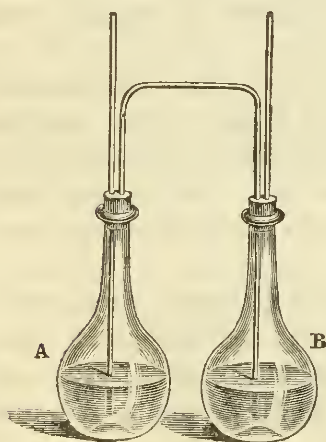
I. Ermittlung des Zuckers im Harn.

Der unwiderleglichste Beweis für die Gegenwart des Zuckers im Harn wird durch die Reindarstellung desselben in Substanz geliefert; allein abgesehen davon, dass diese Darstellung nur gelingt, wenn der Harn einigermassen erhebliche Mengen von Zucker ent-

hält, findet sich in diabetischem Harn zuweilen eine bedeutende Menge Zucker, der vollkommen unkrystallisirbar ist, und sich in dieser Beziehung sowohl als auch in Bezug auf sein Rotationsvermögen (er lenkt den polarisirten Lichtstrahl *nach links* ab), wie *Fruchtzucker* verhält. In solchen Fällen bleibt der Rückstand Monate lang syrupartig und zeigt keine Spur von Krystallisation. Zur Ermittelung des Zuckers im Harn verfährt man daher am Besten wie folgt:

1) Eine Proberöhre fülle man zur Hälfte mit dem Harn, versetze mit *Kalilauge* (ein Ueberschuss schadet nichts) und erwärme einige Secunden ganz gelinde über der einfachen Weingeistlampe. (Entsteht ein bedeutender Niederschlag von phosphorsauren Erden, so filtrire man.) Man setzt nun vorsichtig so lange von einer verdünnten *Kupfervitriollösung* zu, als sich der entstehende Niederschlag noch zu einer lasurblauen Flüssigkeit löst, und erwärmt gelinde über der einfachen Weingeistlampe. War Zucker vorhanden, so werden sich in der Flüssigkeit sehr bald gelbe Streifen zeigen, welche mehr und mehr zunehmen, und endlich wird die ganze Flüssigkeit von ausgeschiedenem Kupferoxydul eine schön gelbrothe Färbung annehmen. Wird die Röhre ruhig hingestellt, so sinkt das Kupferoxydul als ein gelbrother Niederschlag allmählich zu Boden. *Auch in der Kälte* erfolgt nach einiger Zeit die Reduction des Kupferoxyds vollständig. Zu langes Kochen ist bei dieser Reaction zu vermeiden, da durch längeres Erhitzen auch andere Stoffe, namentlich eiweissartige, aus alkalischen Lösungen etwas Kupferoxydul ausscheiden.

Fig. 21.



2) Man construire sich einen sogenannten Fresenius'schen Kohlensäureapparat Fig. 21, und wähle dazu die Kölbchen von ungefähr 2½—3 Unzen Inhalt. In das Kölbchen A. gebe man 30—40 Grm. Harn, etwas Weinsäure (ein paar Tropfen) und etwas Bierhefe, — in das Kölbchen B. Barytwasser, und zwar so viel, dass es ungefähr bis zur Hälfte damit angefüllt ist. Der Apparat wird nun durch die Korke luftdicht verschlossen, und bei einer Temperatur von 15—25° C. am Besten in einer Brütmaschine sich selbst überlassen. Bei Gegenwart von Zucker geht die Gährung mit den oben angegebenen Erscheinungen sehr regelmässig vor sich. Die Kohlensäure wird vom Barytwasser vollständig absorbirt, und es scheidet sich der kohlensaure Baryt als ein blendend weisses Pulver im Kölbchen B. aus, während im Kölbchen A. eine weinig riechende Flüssigkeit zurückbleibt.

3) Eine dritte Probe des Harns wird mit *Kalilauge* im Ueber-

schuss versetzt, und in einer Proberöhre über der einfachen Weingeistlampe gekocht; bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Flüssigkeit nach und nach braunroth, und concentrirte Salpetersäure entwickelt daraus einen eigenthümlich süsslichen und zugleich stechenden Geruch.

4) 100—150 Grm. Harn werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, und zur Krystallisation hingestellt. Den Rückstand kann man ausserdem noch auf süssen Geschmack prüfen.

Die drei ersten Methoden sind in ihrer Vereinigung in der Regel zum Nachweis des Zuckers im Harn vollkommen genügend, und nur wenn die Menge des Zuckers im Harn sehr gering ist, können sie, mit dem ursprünglichen Harn angestellt, kein oder ein zweifelhaftes Resultat geben. Wünscht man sich mit Sicherheit von der Abwesenheit oder Gegenwart von Spuren Zuckers zu überzeugen, so dampfe man den fraglichen Harn im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ab, erschöpfe den Rückstand mit Weingeist von 0,82, verdunste die alcoholische Lösung, nehme den Rückstand mit Wasser auf, und prüfe mit Kalilauge und Kupfervitriol. Ist auch nur eine Spur Zucker zugegen, so wird die Reaction eintreten. Die Proben von *Reich* und *Runge* sind unzuverlässig, jene von *Pettenkofer* kann zur weiteren Bestätigung jedoch noch allenfalls angewandt werden.

Dasselbe gilt von der *Maumené*'schen, die nur als bestätigender Versuch einigen Werth hat, da auch andere Kohlehydrate dieselbe Erscheinung geben.

II. Nachweis des Zuckers im Blut, Chylus, in serösen Flüssigkeiten überhaupt, im Eiweiss und in der Leber.

Wenn Zucker im Blute vorhanden ist, so findet er sich im Plasma desselben aufgelöst, und geht daher bei der Gerinnung des Blutes in das Serum über. Ist der Zuckergehalt des Blutes sehr bedeutend, so schmeckt nach dem Verdampfen des Serums der Rückstand deutlich süss. Um seine Gegenwart nachzuweisen, verdunste man das Serum (so viel wie möglich) nahe bis zur Trockne, und extrahire mit wasserhaltigem Weingeist. Der alcoholische Auszug verdunstet, setzt allmählich Flocken und membranartige Stoffe ab, die sich in Weingeist nicht mehr lösen. Der Rückstand wird abermals mit Weingeist ausgezogen, das alcoholische Extract verdunstet, mit Wasser aufgenommen, und in der wässrigen Lösung mit *Kalilauge* und *Kupfervitriol* geprüft. Um die Gährungserscheinungen beobachten zu können, müsste die Menge des vorhandenen Zuckers im Blute bedeutender sein, als sie gewöhnlich zu sein pflegt. Statt das Serum zur Untersuchung zu verwenden, kann man auch das frische Blut mit Alcohol versetzen, wodurch alle eiweissartigen Bestandtheile gefällt werden, das Filtrat ver-

dunsten, wiederholt mit Weingeist, und endlich mit Wasser aufnehmen, und wie oben prüfen.

Hat man sehr geringe Mengen Zucker in Blut, Eiern, im Chylus, in der Leber etc. nachzuweisen, so extrahire man mit Weingeist, verdunste, nehme in Wasser auf, setze ein oder zwei Tropfen Essigsäure zu, dampfe bis zur Trockne ein, löse abermals in Wasser auf, und prüfe wie oben. Auch kann man den alcoholischen Auszug mit einer alcoholischen Kalilösung fällen, den Niederschlag von *Zuckerkali* in Wasser auflösen, und mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd prüfen; wenn auch nur eine Spur Zucker vorhanden war, wird man die schönste und schärfste Reaction erhalten *(Lehmann)*. Die Ermittlung des Zuckers mittelst der Entdeckung spontan erzeugter Hefenzellen durch das Microscop und den *Biot-Soleil'schen* Polarisations-Apparat gehört nicht in das Gebiet der Chemie.

Zur Ermittelung des Zuckers in der *Leber* verwandelt *Cl. Bernard* die Lebersubstanz in einer Reibschale in Brei, oder schneidet sie mit einem Messer in kleine Stücke, und fügt dann ungefähr das Doppelte ihres Gewichtes Wasser hinzu. Man kocht einige Minuten unter beständigem Umrühren, colirt und benützt nun diese erste Leberabkochung zur Extraction einer zweiten Parthie Lebersubstanz, dann einer dritten u. s. w. und erhält so ein opalisirendes gelblich weisses Decoct, in der sich direct der Zucker auf die gewöhnliche Weise nachweisen lässt. Indessen dürfte es jedenfalls zweckmässiger sein, das Leberdecoct im Wasserbade abzudampfen, den Rückstand mit Weingeist auszuziehen, und wie oben angegeben, weiter zu behandeln.

§. 46.

4. Milchzucker.

Zusammensetzung.

In 100 Th. krystallisirt:	Kohlenstoff . . .	40,07
	Wasserstoff . . .	8,33
	Sauerstoff	51,60
		100,00.

Formel: $C_{12}\ H_{10}\ O_{10} + 2$ Aq.

Der Milchzucker ist ein wesentlicher Bestandtheil der Milch aller Säugethiere, ferner findet er sich noch nach *Prout* in der Amniosflüssigkeit der Kuh. Pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (Lactocele), und zuweilen im Secret der männlichen Brustdrüse.

Der krystallisirte Milchzucker bildet weisse, spiegelnde, vierseitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen, ist hart, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt wenig süss, dabei sandig, und ist in kaltem Wasser schwerer löslich, wie alle übrigen Zuckerarten; darin ist es begründet, dass er unter keinen Umständen als Syrup erscheint. *In absolutem Weingeist ist er unlöslich.* Erhitzt verliert

er sein Krystallwasser, und verhält sich in höherer Temperatur ähnlich den übrigen Zuckerarten. Er ist *gährungsfähig*, muss aber vorher in Traubenzucker verwandelt sein. Diese Umwandlung erfolgt durch verdünnte Säuren, und unter gewissen Umständen wahrscheinlich auch durch Hefe und Sauerteig. Unter dem Einflusse in Zersetzung befindlichen Käsestoffs verwandelt er sich in *Milchsäure* (C_{12} H_{12} O_{12} geben 2 [C_6 H_6 O_6] = 2 Aequ. Milchsäurehydrat). In einer spätern Periode bildet sich neben der Milchsäure auch Buttersäure. Salpetersäure verwandelt ihn in Schleimsäure: ein unlösliches, blendend-weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, Oxalsäure, Zuckersäure und Kohlensäure. Sowie die übrigen Zuckerarten bildet der Milchzucker *Saccharate.* Seine wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl *nach rechts* ab. Gegen Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd, sowie gegen Ochsengalle mit concentrirter Schwefelsäure verhält sich der Milchzucker wie der Harnzucker.

Darstellung. Der Milchzucker wird im Grossen in den Käsefabriken durch Abdampfen der Molken bis zur Krystallisation erhalten. Im Kleinen stellt man sich ihn dar, indem man Kuhmilch mit etwa dem fünften Theil gebranntem, fein gepulverten Gyps bis zum Kochen erhitzt, zur Trockne verdunstet, und dann den Rückstand mit Aether, welcher das Fett auszieht, und mit Weingeist erschöpft. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Nachweis. Die Ermittlung des Milchzuckers ist mit keinen grossen Schwierigkeiten verbunden. Als Zucker überhaupt wird er durch seinen süssen Geschmack, die Reduction der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Aetzkali, und durch die wenn gleich schwieriger einzuleitende Gährung erkannt. Vom Krümelzucker aber unterscheidet er sich ebenfalls genügend: durch seine Unlöslichkeit in absolutem Alcohol, seine deutliche Krystallform, seine viel später erfolgende Zersetzung durch Ferment, und endlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, welche damit erwärmt Schleimsäure abscheidet. Zur Prüfung bereite man sich, wie beim Harnzucker, alcoholische Auszüge, verdunste, nehme mit Wasser auf, ermittle auf bekannte Weise die Gegenwart von Zucker überhaupt, und dann durch Prüfung der ausgeschiedenen Krystalle mit Salpetersäure die Natur der Zuckerart.

§. 47.

5. Inosit.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	40,00
		Wasserstoff . .	6,66
		Sauerstoff . .	53,34
			100,00

Formel: C_{12} H_{12} O_{12}.
Krystallisirt: C_{12} H_{12} O_{12} + 4 HO.

Der Inosit ist bis nun erst im Herzmuskel gefunden worden.

Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschiessende und dann 3—4 Linien lange Krystalle, dem klinorhombischen System angehörend. Die Grundform wahrscheinlich ein klinorectanguläres Prisma. *Funke* Atl. Taf. VI. Fig. 6. Sie verwittern an der Luft, schmecken deutlich und schnell süss, sind in Wasser leicht löslich, schwer in starkem Weingeist, unlöslich in Alcohol und Aether. Aus der kochenden weingeistigen Lösung krystallisirt der Inosit beim Erkalten fast vollständig in kleinen, glänzenden, cholestearinähnlichen Blättchen von Perlmutterglanz.

Mit *Salzsäure* zur Trockne abgedampft, wird er nicht verändert, ebensowenig beim Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure.*

Auch *kaustische Alkalien* verändern ihn beim Kochen nicht. Wird der Inosit über 210^0 erhitzt, so schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, welche rasch erkalten gelassen, zu spiessigen Krystallen erstarrt, beim langsamen Erkalten dagegen wird sie zu einer hornartigen amorphen Masse. Stärker erhitzt verbrennt der Inosit mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Ganz concentrirte *Kalilauge* bringt beim Erwärmen keine Farbenveränderung hervor, und beim Erwärmen mit *Kali* und *schwefelsaurem Kupferoxyd* erfolgt keine Reduction des Kupferoxyds; auch die *Pettenkofer'sche* Probe gibt nicht die Reaction der Zuckerarten.

Der *Inosit ist der weingeistigen Gährung nicht fähig*, wird aber eine Lösung desselben mit Käse und Kreide und Wasser bei mittlerer Temperatur längere Zeit sich selbst überlassen, so bildet sich *Milchsäure* und *Buttersäure.*

Wird Inositlösung oder eine inosithaltige Mischung mit *Salpetersäure* auf Platinblech fast bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit *Ammoniak* und etwas *Chlorcalcium* übergossen, und dann vorsichtig bis zur Trockne verdunstet, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, die noch $^1/_{50}$ Gran Inosit erkennen lässt.

Darstellung. Scherer erhielt diesen Körper aus der Kreatinmutterlauge der Fleischflüssigkeit nach Abscheidung der flüchtigen Säuren durch Versetzen der rückbleibenden Flüssigkeit mit starkem Weingeist. Dieselbe trübt sich bald, worauf man ruhig stehen lässt. Nach und nach krystallisirt schwefelsaures Kali heraus, bei fortgesetztem Zusatz von Weingeist aber neben ihm der Inosit, welcher nach Abgiessen der Mutterlauge entweder mechanisch oder durch Behandlung mit wenig warmen Wasser getrennt wird, welch letzteres den Inosit aufnimmt, und beim Erkalten in schönen Krystallen absetzt.

Nachweis. Der Inosit wird durch seine Zusammensetzung als Kohlehydrat erkannt, von den Zuckerarten aber durch sein Verhalten gegen Hefe, Kali und Kupfervitriol leicht unterschieden. Die Reaction mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium characterisirt ihn überdiess hinlänglich.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den im Thierreich vorkommenden Kohlehydraten ist die *Cellulose* durch bestimmte Reactionen am wenigsten characterisirt. Die Reaction mit Jod hat sie mit Stärkmehl gemein, welches allerdings im Thierreich nicht als Bestandtheil, sondern nur als von aussen eingeführter Stoff vorkömmt, und sich ausserdem von der Cellulose histologisch wesentlich unterscheidet. Die Haupteigenthümlichkeit der letzteren beruht in ihrer vollkommenen Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; zwar ist auch das *Chitin* in diesen Lösungsmitteln unlöslich, allein von diesem lässt sich die Cellulose durch eine qualitative Prüfung auf Stickstoff unterscheiden. — *Paramylon* kann nicht leicht mit einem anderen Stoffe wegen seines Vorkommens verwechselt werden. — Ausser der Reindarstellung bleibt die beste Probe auf *Zucker* die sogenannte *Trommer'sche* mit Kali und Kupfervitriollösung; bei gehöriger Vorsicht gelingt sie immer und ist dabei sehr empfindlich. Wie man die noch am meisten störenden eiweissartigen Körper entfernen kann, ist oben angegeben. Für diabetischen *Harn* ist die Probe mit Kali (*Moore*) ebenfalls sehr anwendbar, doch darf man sich nie auf sie allein verlassen. Die Gährung gibt bei einigermassen bedeutendem Zuckergehalt entscheidenden Aufschluss, bei geringen Mengen von Zucker kann diese Probe wegen des Umstandes, dass jeder Harn in einer gewissen Periode seiner Zersetzung etwas Gas entwickelt, namentlich bei Ungeübten zu Täuschungen Veranlassung geben. Die übrigen Proben sind für sich allein unzuverlässig. — Das sicherste Verfahren zur Unterscheidung des *Milchzuckers* vom Krümelzucker ist, ihn aus der alcoholischen Lösung *krystallisiren* zu lassen. An der Krystallform kann er dann mit vollkommener Sicherheit erkannt werden.

Inosit unterscheidet sich hinlänglich durch seine *Gährungsunfähigkeit* und die oben angegebene characteristische Reaction.

Fünfte Gruppe.

Neutrale fettähnliche Körper. Lipoide.

§. 48.

Zu diesen zählen wir die sogenannten unverseifbaren Fette, Körper, welche in Bezug auf *äussere* Charactere und Verhalten gegen Lösungsmittel mit den eigentlichen Fetten mancherlei Aehnlichkeit besitzen, dagegen sich von diesen durch Zusammensetzung, Zersetzungsproducte und Nicht-Verseifbarkeit wesentlich unterscheiden. Es gehören hieher: Cholestearin, Ambrain und Castorin, sowie das noch sehr unvollkommen gekannte Serolin, dessen, eben wegen der mangelhaften Kenntnisse, nur namentlich gedacht sein soll.

§. 49.

1. Cholestearin.

Zusammensetsung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	83,93
		Wasserstoff . .	11,91
		Sauerstoff . . .	4,16
			100,00

Formel: C_{81} H_{69} O_3
oder: C_{28} H_{24} O.

Das Cholestearin, früher häufig auch Gallenfett genannt, findet sich in geringer Menge in den meisten thierischen Flüssigkeiten, in grösserer Menge jedoch in gewissen Gallensteinen und dem Inhalte mancher Cysten.

Bis nun wurde das Cholestearin nachgewiesen: in der Galle und Gallensteinen, im Blute, im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Exsudaten und Cysten, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, Echinococcusbälgen, degenerirten Eierstöcken und Hoden, in bösartigen Geschwülsten, im Meconium, und auch sonst in den Excrementen, endlich im Auswurf bei Tuberculose.

Das Cholestearin krystallirt aus einer langsam erkaltenden alcoholischen Lösung in weissen perlmutterglänzenden sich fettig anfühlenden Blättchen. Unter dem Microscop erscheint es in dünnen vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel an einzelnen Exemplaren gewöhnlich schadhaft und unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Die Winkel der Krystalle sind constant = 79° 30′ und 100° 30′.

Vgl. *Funke's* Atl. Taf. VI. Fig. 1. u. 2.
Robin et Verdeil Pl. XXXIV. Fig. 3. u. 4.
Pl. XXXV. Fig. 1. 2. u. 3.

Das Cholestearin ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., wird beim Reiben electrisch, und liefert bei der trockenen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, *löslich* dagegen in siedendem Alcohol, woraus es beim Erkalten wieder krystallisirt, in Aether, fetten Oelen, und zum Theil in *Choleinsäure;* auch von Seifenwasser wird es in geringer Menge aufgelöst.

Durch Behandlung des Cholestearins mit concentrirter *Schwefel-* und concentrirter *Phosphorsäure* entstehen verschiedene Kohlenwasserstoffe: *Cholesteriline* und *Cholesterone.*

Mit *concentrirter Salpetersäure* liefert es mehrere Säuren der Gruppe (C Hn) O_4 und *Cholesterinsäure.* Durch *Alkalien* wird es selbst bei anhaltendem Erhitzen nicht zersetzt.

Durch *Chlor* und *Brom* kann dem Cholestearin ein Theil seines Wasserstoffs entzogen, und durch Chlor oder Brom ersetzt werden.

Darstellung. Cholestearinhaltige Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallenbestandtheile und

Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, dann zerrieben, und das vollkommen trockne Pulver mit Alcohol gekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholestearin sich ausscheidet. Die ausgeschiedenen Krystalle wirft man auf ein Filter, und krystallisirt sie aus kochendem Alcohol um.

Nachweis — gründet sich auf die Darstellung und die microchemische Untersuchung. Findet man bei der microscopischen Untersuchung irgend einer Substanz die oben näher beschriebenen dünnen, vollkommen durchsichtigen, nicht selten vielfach übereinander liegenden rhombischen Tafeln mit den angegebenen Winkelverhältnissen, und noch weiter characterisirt durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, und ihre Löslichkeit in Alcohol und Aether, — so ist der Nachweis des Cholestearins geliefert, wobei nur zu bemerken ist, dass bei der Untersuchung des Inhalts von Hydatiden man wegen der so grossen Durchsichtigkeit der Cholestearinkrystalle zuweilen seitliche oder centrale Blendung am Microscop anzubringen genöthigt ist, um die Contouren dieser dünnen Tafeln nicht zu übersehen. Kömmt das Cholestearin nicht gleich von vorne krystallisirt zur Beobachtung, so findet es sich nicht selten im ätherischen Fettauszuge der fraglichen Substanz, und kann durch Verdunsten dieses Auszuges in Krystallen erhalten und erkannt werden; die Trennung desselben von den eigentlichen Fetten ist aber immer schwierig, und gründet sich auf die Verseifbarkeit der letzteren und die Nichtverseifbarkeit des Cholestearins. Bei der Zersetzung der Seife durch Säuren wird es aber mit der Fettsäure mit niedergerissen, und man thut daher am Besten, die fragliche Fettsäure an Bleioxyd zu binden, und die Bleiseife mit kochendem Alcohol zu behandeln. Das mit aufgelöste Bleisalz scheidet sich meist eher ab, als das Cholestearin.

§. 50.

2. Ambrain.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff . .	83,38
Wasserstoff . .	13,30
Sauerstoff . . .	3,32
	100,00

Formel: C_{36} H_{32} O (empirisch).

Die Ambra findet man am Häufigsten in den wärmeren Erdregionen auf dem Meere schwimmend, oder an die Küsten ausgeworfen. Man hat sie aber auch im Darmkanal von Physeter macrocephalus (Pottwall) gefunden, und es ist wahrscheinlich, dass sie ein den Gallensteinen analoges krankhaftes Product dieser Thiere darstelle. Der Hauptbestandtheil der Ambra ist nämlich ein dem Cholestearin ähnliches nicht verseifbares Fett: das *Ambrain*.

Das Ambrain krystallisirt in zarten, weissen, kugelförmig gruppirten Nadeln, es besitzt einen angenehmen, wahrscheinlich

von einem flüchtigen Oele herrührenden Geruch, keinen Geschmack, schmilzt bei 35° und sublimirt bei 100° unverändert. Es ist unauflöslich in Wasser, löslich aber in Alcohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Von *Alkalien* wird es nicht verändert, durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht aber daraus eine *Nitrosäure: Ambrainsäure.*

Darstellung. Ambra wird bis zur Sättigung in kochendem Alcohol von 0,83 sp. G. gelöst, und die Lösung kochend heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Ambrain in warzenförmig gruppirten feinen, farblosen Nadeln ab, die man durch Auspressen von der Lösung befreit, und durch Umkrystallisiren aus Alcohol reinigt. Die Mutterlauge gibt beim Concentriren noch mehr Krystalle.

Nachweis — gründet sich auf Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften, nöthigenfalls auch auf die Elementaranalyse. Vom Cholestearin unterscheidet sich das Ambrain durch Geruch, Krystallform und Verhalten in der Hitze.

§. 51.

3. Castorin.

Zusammensetzung: unbekannt.

Das Castorin ist ein krystallisirbarer fettähnlicher Stoff aus dem Castoreum oder Bibergeil, einer eigenthümlichen starkriechenden weichen Substanz, welche in engen Beuteln eingeschlossen ist, die an den Geschlechtstheilen des Bibers (Castor Fiber) liegen.

Das Castorin krystallisirt aus seinen Auflösungen in farblosen, feinen, 4seitigen, zusammengruppirten Nadeln, hat einen schwachen Bibergeilgeruch, und eigenen, gleichsam metallischen Geschmack. Es schmilzt in kochendem Wasser, und verflüchtigt sich, wenn es mit dem Wasser destillirt wird, in geringer Menge. In kaltem Wasser ist es unlöslich, aber nicht ganz unlöslich in kochendem. Auch von Weingeist wird es nur in geringer Menge aufgenommen, mehr noch ist es löslich in absolutem Alcohol, leicht in Aether. Der trocknen Destillation unterworfen, schmilzt es, kocht, und es geht ein pomeranzengelbes Oel über, welches nach dem Abkühlen eine harzige weiche Masse bildet. Es ist entzündlich, und verbrennt mit Flamme, ohne Geruch und Rauch, aber mit Hinterlassung von Kohle.

Von *Schwefelsäure, Essigsäure* und *reinen Alkalien* wird es ohne Zersetzung aufgelöst, *Salpetersäure* erzeugt eine *Nitrosäure.*

Darstellung. Man kocht Castoreum mit Alcohol aus, filtrirt kochend heiss, lässt erkalten, wobei sich gewöhnliches Fett absetzt, filtrirt die erkaltete Flüssigkeit, und verdunstet sie, worauf man das abgeschiedene Castorin mit kaltem Alcohol abspühlt.

Nachweis — gründet sich wie beim Ambrain auf Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den drei nun ab-

gehandelten Stoffen besitzt für die zoochemische Analyse im engeren Sinne das *Cholestearin* das meiste Interesse; es ist auch am Besten studirt und characterisirt sich genügend durch Krystallform und chemisches Verhalten. *Ambrain* und *Castorin* dagegen sind lange nicht genügend in ihren chemischen Verhältnissen durchforscht, und es bedarf ihre chemische Geschichte einer Revision. Die meisten Anhaltspuncte für ihre Erkennung sind durch Vorkommen und Geruch gegeben.

Sechste Gruppe.

Im Thierreich vorkommende oder aus Thiersubstanzen darstellbare organische Basen, und diesen ähnlich zusammengesetzte Verbindungen.

§. 52.

Unter organischen Basen begreift man eine Reihe von stickstoffhaltigen Verbindungen, welche im Allgemeinen die Eigenschaften der basischen Oxyde der anorganischen Chemie besitzen. Ihr basischer Character scheint jedoch nicht, wie bei den anorganischen Basen, von ihrem Sauerstoffgehalte abzuhängen, sondern vielmehr von ihrem Stickstoffgehalte, der wenigstens zuweilen in einem bestimmten Verhältniss zu ihrer Sättigungscapacität steht. Nach *Berzelius* sind die organischen Basen *Ammoniakverbindungen*, in welchen das Ammoniak mit einem organischen stickstoffhaltigen oder stickstofffreien Körper *gepaart* ist (Paarlinge). Wie das Ammoniak vereinigen sie sich mit Sauerstoffsäuren nur unter Aufnahme, und mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidng von einem Aequ. Wasser. Wie das Ammoniak geben sie mit Platinchlorid dem Platinsalmiak ähnliche gelbe schwerlösliche Doppelverbindungen. Sie sind meist krystallisirbar, und geben mit Säuren schön krystallisirte Verbindungen, einige jedoch sind liquid. Sie bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, oder sind sauerstofffrei, andere enthalten wieder Schwefel, *alle* aber sind stickstoffhaltig. Wenn sie auch mehrere Aequivalente Stickstoff enthalten, entspricht das Sättigungsvermögen der Basis gewöhnlich nur einem Aequivalent Stickstoff, welches eine Aequivalent als einem Aequivalent Ammoniak entsprechend nach der Theorie von *Berzelius* zu betrachten ist, während der übrige Stickstoff dem Paarling angehört. Sie sind theils flüchtig, theils nicht-flüchtig, und viele zeigen auf Pflanzenpapier alkalische Reaction, woher auch zum Theil die Bezeichnung: *Alcaloide* rührt.

Die organischen Basen zerfallen in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige; die sauerstofffreien sind alle flüchtig, die sauerstoffhaltigen *meist* nicht-flüchtig. Ein Theil der sauerstofffreien flüchtigen

Basen, namentlich gewisse künstlich darstellbare können als Ammoniake betrachtet werden, in denen 1. 2. u. 3. Aequ. H durch zusammengesetzte Radicale: Kohlenwasserstoffe vertreten sind. Ihre allgemeine Formel ist, wenn wir die Kohlenwasserstoffe mit X. Y. u. Z. bezeichnen:



Es ist sehr wohl möglich, dass auch die sauerstoffhaltigen zu Ammoniak in einer ähnlichen Beziehung stehen.

Die meisten dieser Verbindungen gehören dem Pflanzenreiche an, doch finden sich auch einige im Thierreich, oder sind doch wenigstens durch Zersetzung thierischer Substanzen darstellbar; die im Thierorganismus fertig gebildet vorkommenden, zeigen im Allgemeinen nur geringe Basicität.

Andere durch ihre Zusammensetzung sich an die organischen Basen anschliessende Verbindungen zeigen gar keinen basischen Character, sollen aber wegen ihrer sonstigen Aehnlichkeiten dennoch hier besprochen werden.

Wir handeln hier ab: Harnstoff, Guanin, Kreatinin, Sarkosin, Thymin, Glycin, Kreatin, Leucin, Tyrosin, Cystin, Allantoin, Lienin, Xanthin, Hypoxanthin und Taurin.

§. 53.

1. Harnstoff.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	20,000
		Wasserstoff . .	6,666
		Stickstoff . . .	64,667
		Sauerstoff . . .	26,667
			100,000

Formel: $C_2\ H_4\ N_2\ O_2$.

Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, findet sich aber auch, wenn gleich in geringerer Menge, im Harn der Pflanzenfresser. In geringer Menge ist er ferner im Blute gesunder Individuen, im Fruchtwasser, im Humor vitreus und aqueus des Auges vorhanden. Pathologisch findet er sich zuweilen im Blute in grösserer Menge, in hydropischen Exsudaten, im Erbrochenen (bei Urämie), im Speichel (?), in Gallensteinen und der Galle selbst (?), im Schweiss (?). Er ist aus cyansaurem Ammoniak *künstlich* darstellbar, und Zersetzungsproduct vieler organischer Materien (u. A. der Harnsäure, des Alloxans, des Kreatins).

Rein dargestellt erscheint der Harnstoff in Gestalt von weissen, halbdurchsichtigen seidenglänzenden gestreiften 4seitigen Säulen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen werden. Die Neigung der Flächen

des Verticalprisma's ist = 90°; der Neigungswinkel der schiefen Endfläche gegen die hintere Fläche = 40° 2', gegen die vordere = 139° 58', gegen die Seitenflächen = 90°.

Vgl. *Funke's* Atl. Taf. II. Fig. 4.
Verdeil et Robin Atl. Pl. XXIX. Fig. 3 u. Pl. XXX. Fig. 1, 2, 3, 4.

Bei gestörter oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Der Harnstoff ist geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, und ist luftbeständig. In Wasser und Alcohol löst er sich leicht, in Aether (weingeistfreiem), und ätherischen Oelen dagegen ist er so gut wie unlöslich. Seine wässrige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenpapiere. Ist sie verdünnt, so zersetzt sich der Harnstoff darin mit der Zeit. Wird Harnstoff auf dem Platinblech erhitzt, so schmilzt er, entwickelt Ammoniak, und es bleibt bei stärkerem Erhitzen ein erdiges Pulver zurück, welches sich bräunt, und endlich leicht und vollständig verbrennt. Wird das Erhitzen dagegen vorsichtiger geleitet, so bilden sich je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer des Erhitzens mehrere wohl characterisirte Zersetzungsproducte, worunter *Cyanursäure* und *Cyansäure.*

Starke Mineralsäuren und die *Hydrate der Alkalien* zersetzen den Harnstoff unter Aufnahme von 2 Aequ. Wasser in *Kohlensäure und Ammoniak,* (1 Aequ. Harnstoff = $C_2 H_4 N_2 O_2$ gibt mit 2 HO : 2 NH_3 und 2 CO_2; $C_2 H_4 N_2 O_2 + 2 HO = C_2 H_6 N_2 O_4$.)

Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässrige Harnstofflösung, wenn derselben *organische fäulnissfähige Substanzen:* Gährungserreger, zugesetzt werden, und derselbe Vorgang findet bei der Fäulniss des Harns unter dem Einflusse des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (und vielleicht auch der stickstoffhaltigen Extractivstoffe) statt (Harngährung).

Wird Harnstoff mit *salpetriger Säure* zusammengebracht, so zerfällt er in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure ($C_2 H_4 N_2 O_2$ und 2 (NO_3 + HO) geben: 2 CO_2 + 4 N + 6 HO). Hierauf gründet sich eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs.

Chlor zerlegt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure.

Setzt man zu einer wässrigen Harnstofflösung *salpetersaures Silberoxyd* und erwärmt, so scheidet sich ein weisser in kochendem Wasser etwas löslicher Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd aus; die Lösung enthält salpetersaures Ammoniak.

Der Harnstoff verbindet sich mit Basen, mit Säuren und mit Salzen.

Unter seinen Verbindungen mit Basen sind zu erwähnen:

Silberoxyd-Harnstoff = 3 AgO + $\overset{+}{U}$, und drei Verbindungen des *Harnstoffs* mit *Quecksilberoxyd* = 2 HgO + $\overset{+}{U}$, 3 HgO + $\overset{+}{U}$,

und $4\,HgO + \overset{+}{U}$; unter seinen Verbindungen mit Salzen besitzen die mit *salpetersaurem Quecksilberoxyd* practische Wichtigkeit. Diese Verbindungen sind: $NO_5\,\overset{+}{U} + 4\,HgO$, $NO_5 + \overset{+}{U} + 3\,HgO$ und NO_5, $\overset{+}{U} + 2\,HgO$; es sind also eigentlich Verbindungen von *salpetersaurem Harnstoff* mit *Quecksilberoxyd.* Setzt man zu einer Auflösung von Harnstoff *salpetersaures Quecksilberoxyd*, so entsteht ein eine dieser Verbindungen oder ein Gemenge derselben enthaltender weisser Niederschlag.

Durch eine *Sublimatlösung* aber wird der Harnstoff nicht gefällt. Enthält daher eine Harnstofflösung Chlorverbindungen der Alkalien, so entsteht in der Lösung anfänglich kein Niederschlag, weil sich das salpetersaure Quecksilberoxyd mit dem Chloralkali in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base und in Sublimat umsetzt; so wie aber das Chloralkali vollständig zersetzt ist, entsteht ein Niederschlag. Hierauf gründet sich eine Methode der Kochsalzbestimmung im Harn.

Von den Verbindungen des Harnstoffs mit *Säuren* sind besonders wichtig der *salpetersaure* und *oxalsaure Harnstoff.*

Salpetersaurer Harnstoff ($C_2\,H_4\,N_2\,O_2 + NO_5\,HO$) wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt, und das Gemisch abgekühlt wird. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen oder Schuppen, bei langsamer Ausscheidung auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Unter dem Microscop zeigen sich beim Zusammentreten von Harnstoff und Salpetersäure zuerst stumpfe Rhombenoctaeder, deren spitzere Winkel *constant* = 82° sind; aus diesen entwickeln sich rhombische und hexagonale Tafeln, deren gegenüberstehende spitze Winkel *ebenfalls* 82° betragen. Diese Krystalle sind entweder einzeln oder in gleichsam übereinandergeschobenen Massen zu sehen. *Sehr gute* Abbildungen von den microscopischen Krystallisationen des salpetersauren Harnstoffs geben *Robin und Verdeil* in ihrem trefflichen *Atlasse.* Vgl. Pl. XXX. Fig. 6 (übereinandergeschobene Massen) und Fig. 5. (rhombische und hexagonale Tafeln), und Pl. XXXI. Fig. 1. (unentwickeltere Formen). — Vgl. auch *Funke's Atl.* Taf. II. Fig. 5. — Der salpetersaure Harnstoff ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist, *noch am wenigsten löslich in salpetersäurehaltigem Weingeist.* Bei der Auflösung dieses Salzes findet Temperaturerniedrigung statt. Seine wässrige Lösung efflorescirt stark, schmeckt sauer und röthet blaues Lacmuspapier. Seine verdünnte wässrige Lösung wird durch Kochen in *Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak, Stickstoffoxydul und Wasser* zerlegt. Auf dem Platinblech schnell erhitzt, verpufft er. Ueber 100° jedoch beginnt er schon sich zu ersetzen, und bei 140° zerfällt er in *Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Harnstoff und salpeter-*

saures Ammoniak. Oxalsäure schlägt aus concentrirten Lösungen von salpetersaurem Harnstoff *oxalsauren* Harnstoff nieder.

Oxalsaurer Harnstoff (C_2 H_4 N_2 O_2 + C_2 O_3 HO) bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vereinigung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen in concentrirtem Zustande. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. Unter dem Microscop zeigt der oxalsaure Harnstoff zuweilen ähnliche Formen wie der salpetersaure Harnstoff, doch sind dann die Winkelverhältnisse verschieden. Die microscopischen Formen des oxalsauren Harnstoffs sind übrigens so mannigfaltig, dass sie sich zur sicheren Erkennung des Harnstoffs nicht so eignen, wie die des salpetersauren Harnstoffs.

Vgl. *Funke's* Atl. Taf. II. Fig. 6.
Robin und Verdeil Pl. XXXI. Fig. 2, Pl. XXXII. Fig. 1. u. 2 (eine vollständige Zusammenstellung der gewöhnlicheren Formen des oxalsauren Harnstoffs).

Der oxalsaure Harnstoff ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich. Von Alcohol bedarf er 62,5 Theile zur Lösung. Dieses Salz wird aus der wässrigen Lösung durch Oxalsäure niedergeschlagen, schmeckt sauer, und zersetzt sich beim Erhitzen in kohlensaures Ammoniak und Cyanursäure.

Darstellung des Harnstoffs aus dem Harn. Menschenharn wird im Wasser- oder Sandbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, der Rückstand am Besten mit absolutem oder wenigstens möglichst starkem Alcohol vollständig ausgezogen, der alcoholische Auszug stark concentrirt, und mit *reiner* Salpetersäure von 1,2—1,3 spec. Gew. versetzt. Der aus der künstlich abgekühlten Mischung in bräunlich-gelben Blättchen krystallisirte salpetersaure Harnstoff wird auf ein Filter gebracht, abtropfen gelassen, zwischen Löschpapier und Ziegelsteinen gepresst, in wenig Wasser gelöst, daraus wiederholt krystallisirt, abermals in Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuss versetzt. Dieselbe wird nun in einer Porzellanschale bis zur Trockne im Wasserbad verdunstet, und der Rückstand mit starkem Alcohol extrahirt, welcher den Harnstoff löst, aber den salpetersauren Baryt und den überschüssigen kohlensauren Baryt ungelöst lässt. Der alcoholische Auszug wird mit Knochenkohle entfärbt, filtrirt, und aus dem Filtrat durch allmähliches Verdunsten der reine Harnstoff krystallisirt erhalten. Auch aus dem oxalsauren Harnstoff kann man durch Zerlegung desselben mittelst kohlensaurem Kalk reinen Harnstoff darstellen. Ein anderer Weg, um reinen Harnstoff ohne Fällung mit Salpetersäure oder Oxalsäure direct aus dem Harn darzustellen, ist neuerlich von *Liebig* angegeben worden. Man fällt die im Harn befindliche Phosphorsäure und Schwefelsäure durch eine Mischung von 2 Th. Aetzbaryt und 1 Th. salpetersaurem Baryt vollständig aus, filtrirt, dampft ab, zieht den Rückstand mit Alcohol aus, verdampft wieder, nimmt mit absolutem Alcohol auf, und

lässt krystallisiren. Sind die Krystalle noch gefärbt, so reinigt man sie durch Thierkohle.

Die künstliche Darstellung des Harnstoffs aus *cyansaurem Ammoniak* beruht auf der Darstellung des letzteren, und gelindem Verdunsten der Lösung desselben, wobei das cyansaure Ammoniak sich in Harnstoff verwandelt. Es findet dabei kein Austausch von Bestandtheilen, und weder Aufnahme noch Austreten von Elementen statt, es beruht vielmehr diese Umwandlung auf einer einfach veränderten *Lagerung* der Atome ($C_2 H_4 N_2 O_2 = NH_4 O + C_2 NO$). Die künstliche Darstellung des Harnstoffs fällt übrigens im engeren Sinne nicht in das Gebiet der zoochemischen Analyse.

Nachweis. Der Ausgangspunct für den Nachweis des Harnstoffs in thierischen Substanzen bleibt immer die Darstellung des salpetersauren oder oxalsauren Harnstoffs. Ist die vorhandene Menge des Harnstoffs hinreichend, um nicht nur allein die erwähnten Verbindungen darzustellen, sondern auch in ihren Eigenschaften zu studiren, und wohl gar aus ihnen den reinen Harnstoff zu gewinnen, so bietet die Ermittelung des Harnstoffs keine bedeutenden Schwierigkeiten dar. Handelt es sich dagegen um den Nachweis von sehr geringen Mengen, wie diess beim normalen Blute sowohl, als auch in der Regel beim pathologischen der Fall zu sein pflegt (nur nach Exstirpation der Nieren ist die Menge des Harnstoffs im Blut bedeutender), noch mehr aber bei andern Se- und Excreten (Galle, Speichel, Schweiss, Exsudate etc.), so wird die Sache ungleich schwieriger, und Täuschung sehr leicht möglich.

I. Nachweis des Harnstoffs im Blute.

Das frisch gelassene Blut oder wohl auch das Serum des geronnenen (so viel als möglich) wird mit der 3—4fachen Menge Alcohols versetzt, wodurch die eiweissartigen Körper gefällt werden. Das Filtrat wird im Wasserbade abgedunstet, wobei sich Salze, Fette, Extractivstoffe und geringe Mengen von in die alcoholische Lösung eingegangenen eiweissartigen Stoffen ausscheiden, und neuerdings mit absolutem Alcohol extrahirt. Dieser Auszug wird am Besten auf einem Uhrglase abgedunstet und, sollten sich dabei noch fremdartige Stoffe ausscheiden, nochmals mit absolutem Alcohol ausgezogen, im Uhrglase concentrirt, und der bis zur Syrupsconsistenz gelangte Rückstand wo möglich in drei, mindestens aber in zwei Theile getheilt. Man bringe nun einen Theil mit Salpetersäure zusammen und kühle stark ab. War die Menge des Harnstoffs nicht zu gering, so wird der salpetersaure Harnstoff dem freien Auge deutlich auskrystallisiren, wo nicht, so muss das Microscop entscheiden. Man bringe einen Tropfen auf das Objectgläschen, und lasse Salpetersäure zutreten; war auch nur eine Spur von Harnstoff zugegen, so werden die characteristischen Krystallbildungen des salpetersauren Harnstoffs sogleich oder nach

kurzer Zeit entstehen, deren spitze Winkel (= 82°), es mögen Rhombenoctaeder oder hexagonale Tafeln sich zeigen, mittelst der von *Schmidt* angegebenen mikrokrystallometrischen Methode *) zu messen sind. Den zweiten Theil des alcoholischen Auszugs behandelt man zuerst frei und dann unter dem Microscop in gleicher Weise mit Oxalsäure, und bestimmt auch hier die wesentlichsten Winkelverhältnisse des oxalsauren Harnstoffs.

Aus dem Serum kann man auch die eiweissartigen Bestandtheile nach der Verdünnung mit Wasser durch Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure coaguliren, das Filtrat eindampfen, mit absolutem Alcohol ausziehen, und wie oben weiter verfahren.

Bei dem Nachweis des Harnstoffs, derselbe mag im Blute oder in andern thierischen Flüssigkeiten gesucht werden, ist es von grösster Wichtigkeit, das Winkelverhältniss der Krystalle des salpetersauren Harnstoffs mittelst des Microgoniometers zu bestimmen, und jedesmal, wo es angeht, ausserdem noch etwas der Krystalle auf Platinblech zu erhitzen. *Unter Umständen und namentlich bei Gegenwart extractiver Materien, zeigen nämlich salpetersaure Alkalien unter dem Microscop den Krystallisationen des salpetersauren Harnstoffs täuschend ähnliche Formen.* Entsteht ein Zweifel, ob man es mit salpetersaurem Harnstoff, oder mit durch den Zusatz von Salpetersäure erzeugten salpetersauren Alkalien zu thun hat, so nehme man etwas der möglichst gereinigten Krystalle auf Platinblech und erhitze; bestanden sie aus salpetersauren Alkalien, so werden sie schmelzen, verpuffen und einen weissen geschmolznen und bei Gegenwart anderer organischer Materien geröthetes Lakmuspapier bläuenden und mit Säuren brausenden Rückstand hinterlassen, in dem durch die gewöhnlichen Reagentien neben Salpetersäure Kali oder Natron nachgewiesen werden können. Auch *microchemisch* kann die Unterscheidung geschehen, indem man einen Krystall auf dem Objectträger einäschert, und mit den geeigneten Reagentien weiter prüft. — Bestanden die Krystalle dagegen aus salpetersaurem Harnstoff, so werden sie sich ohne Rückstand, oder wenn sie nicht vollkommen rein waren, mit Hinterlassung eines sehr unbedeutenden Rückstandes verflüchtigen. Constant werden ferner die spitzen Winkel im letzteren Falle = 82° gefunden werden.

II. Nachweis des Harnstoffs in anderen thierischen Flüssigkeiten.

Das Verfahren ist dasselbe, wie beim Blute. Stets ist der Harnstoff im alcoholischen Extracte zu suchen, und auf die vollständige Entfernung der eiweissartigen Körper und wo möglich des Kochsalzes das Hauptaugenmerk zu richten. Bei *serösen* Flüssigkeiten verfährt man am Zweckmässigsten wie folgt:

---

*) Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete des thierischen Organismns von *C. Schmidt.* Mitau und Leipzig 1846. Seite 19 u. d. f.

Man setzt einige Tropfen Essigsäure bis zur sauren Reaction zu, kocht bis zur vollständigen Coagulation der eiweissartigen Körper unter beständigem Umschwanken, filtrirt, wascht aus, dampft ab, nimmt mit Alcohol von 0,82 auf, concentrirt, lässt das Kochsalz möglichst auskrystallisiren, trennt davon die Mutterlauge, dampft ab, nimmt mit absolutem Alcohol auf, und verfährt wie oben beim Blute weiter angegeben. Namentlich bei *parenchymatösen* Flüssigkeiten, die viel anorganische Salze mit alkalischer Basis enthalten, muss man sich vor einer Verwechslung mit salpetersauren Alkalien zu hüten suchen.

§. 54.

2. Guanin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	39,73
		Wasserstoff . .	3,31
		Stickstoff . . .	46,36
		Sauerstoff . . .	10,60
			100,00

Formel: $C_{10}\ H_5\ N_5\ O_2$.

Das Guanin findet sich in dem sogenannten Guano, einer neuerer Zeit als Dünger in den Handel gebrachten Substanz, welche aus den Excrementen gewisser, an der Küste von Peru und Afrika auf mehreren Inseln hausender Seevögel besteht. Wahrscheinlich ist es aber auch in den Excreten anderer Thiere vorhanden und namentlich ein Bestandtheil der Spinnenexcremente.

Gereinigt stellt das Guanin eine gelblich-weisse, leicht zu pulvernde geruch- und geschmacklose Masse dar, welche in Wasser, Alcohol und Aether unlöslich, dagegen löslich in Säuren und ätzenden Alkalien ist. Mit Säuren vereinigt sich das Guanin zu schön hrystallisirten löslichen Salzen, und geht, wie die wahren Alcaloide, Doppelverbindungen mit Platinchlorid ein. Es kann über 200° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, verbrennt aber stärker erhitzt vollständig unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe.

Wird Guanin mit *Salpetersäure* gelinde erwärmt, so löst es sich ohne Gasentwicklung auf, und nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein *citronengelber* Rückstand, der sich in *Kali und Ammoniak* mit tief gelbrother Farbe löst. — In der alkalischen Lösung dieses Rückstandes erzeugt *Salmiak* einen gelben, *Kohlensäure* einen weissen Niederschlag, *unterchlorigsaures Natron* entfärbt die Lösung, nachdem kurz vorher eine grünliche Färbung eingetreten war. Nach einiger Zeit enstcht in der entfärbten Lösung ein weisslicher Niederschlag.

Einfach salzsaures Guanin = $3\ (C_{10}\ H_5\ N_5\ O_2 + Cl\ H) + 7$ aqu. wird erhalten, wenn Guanin in kochender Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Wasser verdünnt wird; das salzsaure Guanin scheidet sich dann in gelben feinen Nadeln aus, welche unter dem Microscop gewöhnlich eine sternförmige Gruppirung zeigen. Vgl.

Funke's Atlas Taf. V. Fig. 5. Ueber 200° erhitzt, verliert dieses Salz alle Salzsäure, und reines Guanin bleibt zurück.

Leitet man über Guanin salzsaures Gas, so erhält man die Verbindung $C_{10} H_5 N_5 O_2 + 2 ClH$, welche mit *Platinchlorid* eine in pomeranzengelben Krystallen anschiessende Doppelverbindung gibt ($C_{10} H_5 N_5 O_2 HCl) + PtCl + 4$ aqu.), welche in heissem Wasser löslich ist, und nach dem Verbrennen 34,9 % Platin hinterlässt.

Salpetersaures Guanin kann je nach der Menge und Stärke der angewandten Säure in mehreren Verhältnissen erhalten werden. Sämmtliche salpetersaure Verbindungen verwittern in freier Luft, und verlieren etwas Säure; sie sind in Wasser ungemein leicht löslich. Das salpetersaure Salz mit dem niedrigsten Säuregehalt erscheint unter dem Microscop in Gestalt haarfeiner, concentrisch-gruppirter und in einander verfilzter Nadeln. Die salpetersaure Verbindung mit dem höchsten Säuregehalt dagegen bildet solide kurze Prismen, oder auch wohl sechsseitige Plättchen.

Auch Verbindungen des Guanins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Natron sind dargestellt. Durch Vermischung des schwefelsauren Salzes mit viel Wasser wird das Guanin als Hydrat gefällt. Aus der salzsauren Lösung wird das Guanin durch Ammoniak als solches gefällt.

Darstellung. Guano, am Besten peruanischer, da der afrikanische viel weniger Guanin enthält, wird mit dünner Kalkmilch so lange gekocht, bis die Masse eine grüngelbe Färbung angenommen hat, hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Nach einigen Stunden hat sich Guanin und Harnsäure ausgeschieden. Dieser Absatz wird nun mit kochender Salzsäure behandelt, welche das Guanin löst, den grössten Theil der Harnsäure aber ungelöst lässt. Es wird abermals filtrirt, wo sich dann im Filtrat nach dem Erkalten salzsaures Guanin in Krystallen ausscheidet. Diese Krystalle werden gelöst, und aus der Lösung das Guanin durch Ammoniak gefällt. Auch durch directes Ausziehen des Guano mit Salzsäure kann man das Guanin darstellen.

Nachweis. Die Ausmittlung des Guanins gründet sich auf die Darstellung der salzsauren und salpetersauren Verbindung. Zu diesem Behufe kann man die fragliche Substanz entweder mit Kalkmilch, oder auch wohl direct mit kochender Salzsäure ausziehen, und im ersten Falle durch Versetzen des Filtrats mit Salzsäure, im zweiten durch Verdünnung mit Wasser das salzsaure Salz, und aus diesem durch Ammoniak das reine Guanin darstellen. Hat man Grund auf die gleichzeitige Gegenwart von Harnsäure zu schliessen, so muss der durch Salzsäure im Filtrate der mit Kalkmilch behandelten Substanz entstandene Niederschlag mit Salzsäure gekocht werden, wodurch die Harnsäure ungelöst zurückbleibt. Hat man Material genug, so kann man die Platindoppelverbindung dadurch darstellen, dass man einer heissgesättigten Lösung von

Guanin in Salzsäure einen Ueberschuss von heisser concentrirter Platinlösung zusetzt, und das Gemisch bei Siedhitze bis zur Hälfte eindampft. Die salpetersauren Verbindungen erhält man durch Behandlung der Substanz mit mässig concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme.

Die Reaction mit Salpetersäure (citronengelber Rückstand) und das Verhalten der alkalischen Lösung dieses Rückstandes gegen Salmiak, Kohlensäure und unterchlorigsaures Natron ist trügerisch, da Xanthin und eiweissartige Körper ähnliche Erscheinungen darbieten. Diese Reactionen können nur zu weiterer Bestätigung dienen, wenn das Verhalten gegen Salzsäure und Salpetersäure bereits festgestellt ist.

Gewissheit in letzter Instanz gibt die Elementaranalyse des rein dargestellten Guanins.

§. 55.

3. Kreatinin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	42,48
		Wasserstoff . .	6,19
		Stickstoff . . .	37,17
		Sauerstoff . . .	14,16
			100,00

Formel: $C_8\ H_7\ N_3\ O_2$.

Das Kreatinin, die stärkste der bis nun im Thierreich gefundenen organischen Basen ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Harns des Menschen, der Pferde und Kälber, und des Blutes. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es ist ausserdem ein Zersetzungsproduct des weiter unten abzuhandelnden Kreatins, welches sich ebenfalls in den Muskeln und im Harn findet, und zwar so, dass in den Muskeln das Kreatin, im Harn das Kreatinin überwiegt.

Das Kreatinin stellt farblose glänzende Prismen dar, welche dem monoklinometrischen Systeme angehören. Sie sind gebildet durch das Prisma ∞ P, die basische Endfläche o P, und die klinodiagonale Endfläche ∞ P ∞. Der Winkel o P : ∞ P ∞ ist = 69° 24′, der Winkel, unter welchem die Seitenflächen ∞ P in den orthodiagonalen Durchschnitt zusammentreffen = 98° 20′, und damit übereinstimmend der Winkel, welcher ∞ P ∞ mit ∞ P bildet = 130° 50′. Eine vollständige Zusammenstellung der microscopischen Krystallformen des Kreatinins geben

Robin und Verdeil: Atl. Pl. XXVI. Fig. 3, Pl. XXVII. Fig. 1 u. 2. Pl. XXVIII., Fig. 1, 2 u. 3., Pl. XXIX. Fig. 1 u. 2.

Vgl. ausserdem *Funke's* Atl. Taf. III. Fig. 2.

Das Kreatinin ist in Wasser löslich, leichter jedoch in heissem; die wässrige Lösung bläut geröthetes Lakmuspapier, bräunt Curcuma, und schmeckt caustisch wie verdünntes Ammoniak. Das

Kreatinin löst sich ferner in siedendem Alcohol, krystallisirt aber aus concentrirten Lösungen beim Erkalten.

Die wässrige Lösung des Kreatinins verhält sich wie folgt:

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen voluminösen weissen krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist: eine basische Verbindung von Kreatinin mit salpetersaurem Silberoxyd.

Quecksilberchlorid bewirkt eine weisse käsige Fällung, welche sich in wenigen Minuten in ein Haufwerk von feinen, farblosen Nadeln verwandelt.

Zinkchlorür bringt sogleich einen körnig krystallinischen Niederschlag hervor, der die Form von rundlichen, warzenförmigen Körnern zeigt; unter dem Microscop findet man sie aus concentrisch-gruppirten sehr feinen Nadeln bestehend.

Vgl. *Robin und Verdeil* Atl. Pl. XXVI Fig. I.
Funke's Atl. Taf. III. Fig. 3.

Das Kreatinin *treibt das Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus*, und bildet mit *Kupferoxydsalzen* schön blaue krystallisirbare Doppelsalze.

Das Kreatinin verbindet sich ferner mit Säuren zu im Wasser löslichen und gut krystallisirbaren Salzen.

Das *schwefelsaure Kreatinin* $\overset{+}{K}\ SO_3 + HO$ bildet concentrisch gruppirte durchsichtige quadratische Tafeln.

Das *salzsaure Kreatinin* dagegen $\overset{+}{K}\ Cl\ H$ krystallisirt aus Alcohol in kurzen, durchsichtigen Prismen, aus Wasser in breiten Blättern; mit *Platinchlorid* gibt es eine leicht lösliche in morgenrothen Säulen krystallisirende Verbindung $= \overset{+}{K}\ Cl\ H + PtCl_2$. Dieselbe hinterlässt nach dem Verbrennen 30,95 % Platin.

Darstellung. Frischer Menschenharn wird mit etwas Kalkmilch neutralisirt, und so lange mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, als sich noch phosphorsaurer Kalk abscheidet; die Flüssigkeit filtrirt man, und dampft bis zum Auskrystallisiren der Salze ein. Man entfernt letztere und vermischt die Mutterlauge mit einer syrupdicken Lösung von neutralem Chlorzink. Nach einigen Tagen scheiden sich gelbe rundliche warzenförmige Körner aus, eine Verbindung von Kreatin und Kreatinin mit Zink. Das Ausgeschiedene wird nun mit kaltem Wasser abgewaschen, in kochendem gelöst, und durch Bleioxydhydrat Zink und Salzsäure entfernt. Die filtrirte Lösung entfärbt man mit Blutkohle, dampft zur Trockne ab, und behandelt den Rückstand, ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin, mit kochendem Alcohol, welcher das Kreatinin in Lösung erhält, während das Kreatin zum Theil ungelöst bleibt und sich zum Theil beim Erkalten wieder ausscheidet. Durch Verdunsten der alcoholischen Lösung erhält man das Kreatinin rein. — Das Kreatinin erhält man ferner durch Zer-

setzung des Kreatins durch Salzsäure; es bildet sich salzsaures Kreatinin, welches durch Bleioxydhydrat zu zerlegen ist.

Nachweis. Ist das Kreatinin einmal rein dargestellt, so unterliegt seine Erkennung keinen Schwierigkeiten; es characterisirt sich hinlänglich durch seine *stark basischen* Eigenschaften, seine Fähigkeit, mit Metallsalzen Doppelverbindungen, und mit Säuren Salze zu bilden, etc.; von dem Kreatin, mit dem es allenfalls verwechselt werden könnte, unterscheidet es sich namentlich durch die stark alkalischen Eigenschaften seiner concentrirten wässrigen Lösung, durch seine viel grössere Löslichkeit in Alcohol, durch die Krystallform, durch den Mangel an Krystallwasser und die Verbindbarkeit mit Chlorzink. Was die Auffindung dieser organischen Base aber anbetrifft, so gründet sich dieselbe immer auf die Darstellung der Chlorzinkverbindung, und die Zerlegung derselben mit Bleioxydhydrat. Ist das Kreatinin im Harn oder in andern Flüssigkeiten zu suchen, die frei von eiweissartigen Körpern sind, so verfährt man wie oben angegeben. Bei eiweisshaltigen Substanzen dagegen sind die eiweissartigen Körper vorher durch Kochen zu coaguliren. Sind die gewonnenen Mengen zu gering, um entscheidende Versuche damit anstellen zu können, so kann die krystallometrische Bestimmung unter dem Microscop noch sichere Anhaltspunkte geben.

Da das Kreatinin nur in sehr geringer Menge im Harn und den Muskeln enthalten ist, so müssen zur Darstellung und Aufsuchung desselben sehr grosse Mengen von Material verarbeitet werden.

§. 56.

4. Sarcosin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	40,45
		Wasserstoff . .	7,86
		Stickstoff . . .	15,73
		Sauerstoff . . .	35,96
			100,00

Formel: $C_6\ H_7\ NO_4$.

Das Sarcosin kömmt, wie es scheint, im Thierkörper präformirt nicht vor, und ist nur als Zersetzungsproduct des Kreatins bekannt.

Gerade rhombische Säulen, an den Enden durch Flächen zugeschärft, welche auf den stumpfen Kanten der rhombischen Säule gerade aufgesetzt sind, also die Combination ∞ p. P ∞. Die Winkel von ∞ P sind 103^0 und 77^0. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, ziemlich gross, leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alcohol, unlöslich in Aether. Bei 100^0 verändern sie sich nicht, stärker erhitzt verflüchtigen sie sich ohne Rückstand. Das Sarcosin ist sublimirbar. Die wässrige Lösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, und besitzt einen süsslich scharfen Geschmack.

Verdünnte Auflösungen von *salpetersaurem Silberoxyd* und

Sublimat erleiden dadurch keine Veränderung, bringt man hingegen einen Krystall von Sarcosin in eine kalt gesättigte Lösung von Sublimat, so löst er sich sogleich auf, und man sieht in kurzer Zeit eine Menge feiner durchsichtiger Nadeln einer Doppelverbindung entstehen, zu denen, wenn die Menge des Sarcosins nicht zu gering war, die ganze Flüssigkeit erstarrt.

Eine Auflösung von *essigsaurem Kupferoxyd* nimmt durch Hinzufügen von Sarcosin eine tief dunkelblaue Farbe an, und bei gelindem Verdampfen erhält man ein krystallisirtes Doppelsalz.

Mit *Säuren* gibt das Sarcosin sehr gut krystallisirbare Salze.

Das *salzsaure Sarcosin:* $C_6\ H_7\ NO_4\ Cl\ H$, krystallisirt in kleinen durchsichtigen Nadeln und Körnern, und gibt mit Platinchlorid anfänglich keinen Niederschlag. Ueberlässt man es aber dem freiwilligen Verdampfen, so bilden sich honiggelbe Octaeder von oft 1/2 Zoll breiten Flächen, welche treppenförmig auf einander sitzen, $= C_6\ H_7\ NO_4,\ ClH + Pt\ Cl_2$. Sie hinterlassen nach dem Verbrennen 33,4 % Platin.

Das *schwefelsaure Sarcosin:* $C_6\ H_7\ NO_4\ SO_3 + HO$ krystallisirt in grossen gefiederten Blättern oder in 4seitigen, stark glänzenden Prismen.

Darstellung. Eine kochend gesättigte Lösung von Kreatin wird mit dem 10fachen Gewicht *reinen* Aetzbaryts längere Zeit gekocht. Es entwickelt sich viel Ammoniak, und nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung erhält man eine sich nun nicht mehr vermehrende Menge eines weissen krystallinischen Pulvers (kohlensaurer Baryt) und nach der Trennung desselben durch das Filter eine klare, farblose Flüssigkeit, welche freien Aetzbaryt und Sarcosin enthält. Der Baryt wird durch einen Strom kohlensauren Gases entfernt, zum Sieden erhitzt, filtrirt, und zur Krystallisation abgedampft. Das so erhaltene Sarcosin wird zu weiterer Reinigung in schwefelsaures Salz verwandelt, dieses durch Alcohol gefällt, und durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt zersetzt.

Nachweis — beruht auf der Reindarstellung der Basis, der vergleichenden Prüfung ihrer Eigenschaften, der krystallometrischen Bestimmung, und der Elementaranalyse.

§. 57.

5. Thymin.

Zusammensetzung : unbekannt.

Das Thymin ist bis nun nur in der parenchymatösen Flüssigkeit der Thymusdrüse gefunden worden.

Feine schneeweisse etwas seidenglänzende Masse, unter dem Microscop concentrisch gruppirte feine Nadeln darstellend, vollkommen geruch- und geschmacklos. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Alcohol, schwer löslich in kaltem Alcohol, unlöslich in Aether. Die concentrirte wässrige Lösung übt keine Einwirkung auf Pflanzenpapiere. Verbrennt auf Platinblech rasch erhitzt

mit wenig leuchtender Flamme ohne Rückstand, gibt im Glasrohr erhitzt ein Sublimat.

Das Thymin wird in seiner concentrirten wässrigen Lösung weder durch *salpetersaures Silberoxyd*, noch durch *Sublimat*, noch endlich durch *Chlorzink* gefällt. *Kupfersalze* werden dadurch ebenfalls nicht verändert; es löst sich in *Kali* ohne Ammoniakentwicklung, und ist auch in caustischem Ammoniak löslich.

Das Thymin verbindet sich mit *Säuren* zu krystallisirten Verbindungen und mit *Platinchlorid* zu einer Doppelverbindung.

Salzsaures Thymin krystallisirt in feinen Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in kurzen derben vierseitigen Prismen.

Schwefelsaures Thymin krystallisirt in breiten sechsseitigen dem Cystin sehr ähnlichen Tafeln.

Eine concentrirte Auflösung des salzsauren Thymins gibt mit *Platinchlorid sogleich* einen hellgelben Niederschlag von *Thyminplatinchlorid:* unter dem Microscop Octaeder, — welches in Alcohol unlöslich, in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Darstellung. Das Thymin wurde erhalten, indem von Fett möglichst befreite, fein gehackte Kalbsbriesen mit kaltem Wasser vollständig extrahirt wurden. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde durch Aufkochen im Wasserbade von Albumin befreit, dann mit Barytwasser so lange versetzt, als noch Trübung erfolgte, vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, und vorsichtig im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz concentrirt. Der Rückstand in Weingeist aufgenommen und allmählig verdunsten gelassen, setzte unreines Thymin in warzig-körnigen sich breiig anfühlenden Massen ab, welches durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alcohol, woraus es beim Erkalten und Concentriren herausfällt, gereinigt wurde.

Nachweis. Bis diese Basis näher studirt und namentlich ihre Zusammensetzung erforscht sein wird, kann sich ihre Erkennung nur auf die oben beschriebenen Eigenschaften gründen. Die grösste Aehnlichkeit zeigt selbe mit dem *Sarcosin* und dem *Alanin Streckers.* Von ersterem unterscheidet sich das Thymin durch Krystallform, Geschmacklosigkeit, die Krystallform der salz- und schwefelsauren Verbindung, und durch das Verhalten gegen Platinchlorid; vom Alanin durch den Mangel süssen Geschmackes und durch die Unlöslichkeit seiner Platindoppelverbindung in Alcohol, endlich durch das Verhalten seiner Salze.

§. 58.

6. Kreatin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff .	36,64	(Wasserfrei.)
		Wasserstoff .	6,87	
		Stickstoff . .	32,06	
		Sauerstoff . .	24,43	
			100,00	

Formel: $C_8\ H_9\ N_3\ O_4$. Krystallisirt $C_8\ H_{11}\ N_3\ O_6$.

Das Kreatin findet sich in den gestreiften und glatten Muskeln aller höheren Thierclassen (0,07—0,32%) und im Harn, in beiden Substanzen mit Kreatinin, ausserdem im Blute und der Amniosflüssigkeit.

Rein dargestellt bildet das Kreatin farblose, vollkommen durchsichtige, stark glänzende Krystalle, welche dem klinorhombischen System angehören. Gewöhnlich sind es Gruppen, deren Habitus ganz an den des Bleizuckers erinnert. Bei 100° werden sie undurchsichtig, matt, und verlieren ihr Krystallwasser (2 Aequ.).

Eine vollständige Zusammenstellung der microscopischen Krystallformen des Kreatins findet sich bei

Robin und Verdeil: Atl. Pl. XXII. Fig. 2. 3, Pl. XXIII. Fig. 1. 2, Pl. XXIV. Fig. 1. 2, Pl. XXVI. Fig. 1. 2. 3, Pl. XXVII. Fig. 2.

Vgl. ausserdem *Funke's* Atl. Taf. III. Fig. 1.

Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten fällt es aus der gesättigten Lösung in feinen Nadeln, aus der verdünnten allmählich in grossen Krystallen nieder. In Alcohol ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber darin um so leichter auf, je wasserhaltiger er ist, in Aether ist es unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt keine Wirkung auf Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter, und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. Mit Säuren bildet das Kreatin keine Salze, und löst sich in verdünnten ohne Veränderung auf, auch durch Barytwasser wird es in der Kälte nicht verändert.

Wird Kreatin mit *Aetzbaryt* längere Zeit *gekocht*, so zerfällt es in *Harnstoff* und *Sarcosin:* $C_8\ H_{11}\ N_3\ O_6$ gibt $C_6\ H_7\ NO_4$ und $C_2\ H_4\ N_2\ O_2$; bei noch längerer Einwirkung des Baryts zerfällt der Harnstoff in *Kohlensäure* und *Ammoniak.*

Mit *starken Säuren* erhitzt verwandelt es sich unter Abgabe von 4 Aequ. Wasser in *Kreatinin:* $C_8\ H_{11}\ N_3\ O_6 - 4\ HO = C_8\ H_7\ N_3\ O_2$.

Von *Bleisuperoxyd* wird das Kreatin gar nicht, von *übermangansaurem Kali* nur sehr langsam zersetzt.

Darstellung des Kreatins aus Fleisch. Nicht weniger als 6—10 Pfund Fleisch, am Besten Hühnerfleisch, wird fein zerhackt, die Hälfte davon mit dem gleichen Gewichte Wassers übergossen, gut durchgeknetet, und die Masse tüchtig ausgepresst. Diese Operation wird 1—2 mal wiederholt, ebenso mit der zweiten Hälfte verfahren, zu deren Behandlung der zweite Auszug der ersten dient, und dann die Flüssigkeiten vereinigt. Diese werden nun colirt, im Wasserbade bis zum Sieden erhitzt, bis sich Albumin und Farbstoff vollkommen ausgeschieden haben, wieder colirt und endlich filtrirt. Nun setzt man der Fleischflüssigkeit, welche deutlich sauer reagirt, so lange von einer concentrirten Lösung von caustischem Baryt zu, als noch dadurch ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Baryt und phosphorsaurer Magnesia entsteht,

filtrirt, vertheilt das Filtrat in flache Schalen und verdunstet im Wasserbade oder Sandbade bei einer unter der Kochhitze liegenden Temperatur. Wenn die Flüssigkeit eine dickliche Beschaffenheit angenommen hat, stellt man sie an einen warmen Ort, und überlässt sie sich selbst. Das zuweilen erst nach längerer Zeit sich ausscheidende *Kreatin* reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser. Nächst dem Hühnerfleisch gibt das Fleisch des Wildes die beste Ausbeute.

Die Darstellung des Kreatins aus Harn ist beim Kreatinin besprochen worden.

Nachweis. Die Ermittelung des Kreatins gründet sich auf seine Darstellung, das vergleichende Studium der Eigenschaften der allenfalls erhaltenen Krystalle, und in letzter Instanz auf die *Elementaranalyse.*

§. 59.

7. Leimzucker, Glycocoll, Glycin.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff	. .	32,00
Wasserstoff	. .	6,67
Stickstoff	. . .	18,67
Sauerstoff	. . .	42,66
		100,00

Formel: $C_4 H_4 N O_3 + HO$ (krystallisirt).

Das Glycin ist im Thierkörper isolirt und fertig gebildet wohl nicht enthalten, tritt aber bei mannigfachen Zersetzungsvorgängen thierischer Materien als wesentliches Product auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Mineralsäuren und Alkalien, bei der Zersetzung der Galle und der Hippursäure. In der Cholsäure und Hippursäure ist das Glycin wahrscheinlich als Paarling vorhanden.

Das Glycin bildet farblose durchsichtige Krystalle, welche zu dem monoklinometrischen Krystallsystem gehören, von der Combination: ∞ P. o P + P. ∞ P ∞. Die spitzen Winkel ∞ P, durch welche die Orthodiagonale geht, sind = $66^1/_4{}^0$.

Funke: Atl. Taf. III. Fig. 5.

Die Krystalle schmecken deutlich süss, sind luftbeständig, verlieren bei 100^0 kein Wasser, schmelzen bei 178^0, und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Glycin löst sich in 4,3 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem als in kaltem Weingeist, ist aber beinahe ganz unlöslich in Aether und absolutem Alcohol. Die wässrige Lösung zeigt keine Einwirkung auf Pflanzenpapiere.

Mineralsäuren und verdünnte Alkalien lösen den Leimzucker unverändert auf.

Wird er dagegen mit einer *concentrirten Kalilösung* erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit unter Entwicklung von Ammoniak eine prächtig feuerrothe Farbe an, welche bei fortgesetztem Erwärmen

wieder verschwindet. *Barythydrat* und *Bleioxyd* hat dieselbe Wirkung.

Wird eine ganz geringe Menge von Glycin zu einer Lösung von *schwefelsaurem Kupferoxgd* gebracht, so bewirkt *Kali keine* Fällung, und die Flüssigkeit nimmt eine lasurblaue Farbe an, beim Erhitzen scheidet sich kein Kupferoxydul ab. Kocht man eine Leimzuckerlösung mit *Kupferoxyd*, so löst sich diess zu einer blauen Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle absetzt.

Wird eine Glycinlösung mit *Quecksilberoxyd* gekocht, so wird letzteres reducirt; die Flüssigkeit enthält Ameisensäure.

Bringt man Leimzucker mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* zusammen, so erhält man einen Niederschlag von metallischem Quecksilber.

Wird eine wässrige Lösung von Glycin *mit salpetriger Säure oder Stickstoffoxyd* behandelt, so bildet sich unter Entwicklung von Stickgas eine krystallisirte stickstofffreie Säure: *Glycinsäure.* Chlorgas und direct oxydirende Agentien haben eine ähnliche Wirkung.

Das Glycin verbindet sich mit *Säuren und Salzen*, alle diese Verbindungen sind krystallisirbar.

Das neutrale salzsaure Glycin: $C_4\ H_4\ NO_3\ HO + Cl\ H$ krystallisirt in langen flachen Prismen, die durchsichtig und glänzend sind, an der Luft leicht zerfliessen, und sich in Wasser und wasserhaltigem Alcohol leicht lösen. Die Platindoppelverbindung, wavellitförmig gruppirte Nadeln, ist leicht löslich, und enthält viel Krystallwasser.

Salpetersaures Glycin: $C_4\ H_4\ NO_3\ HO + NO_5\ HO$, bildet feine Nadeln oder grosse farblose luftbeständige sauer schmeckende tafelförmige Krystalle.

Das Glycin verbindet sich ausserdem noch mit Schwefelsäure (in mehreren Verhältnissen), mit Oxalsäure, und Essigsäure.

Die Verbindungen des Glycins mit *Salzen* enthalten gewöhnlich 1 Aequ. Glycin auf 1 Aequ. des Salzes. — Auch mit Basen, namentlich mit Baryt, Kali, Silber-, Blei-, Quecksilber- und Kupferoxyd vermag sich der Leimzucker zu verbinden. Die Verbindung des Glycins mit Quecksilberoxyd erhält man durch gelindes Erwärmen einer Glycinlösung mit Quecksilberoxyd, beim Erkalten scheiden sich die Krystalle der Verbindung aus.

Darstellung. Hippursäure (3—4 Unzen) wird in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Salzsäure übergossen, und über der Spirituslampe bis zur völligen Lösung erwärmt. Man erhitzt langsam fort, und fügt ½ Stunde nach der völligen Lösung Wasser zu, wodurch der grösste Theil der gebildeten Benzoesäure gefällt wird. Der salzsaure Leimzucker bleibt gelöst. Man verdampft im Wasserbade bis nahe zur Trockne, nimmt wieder mit Wasser auf, verdampft wieder, wiederholt diese Operation ein paarmal, und zerlegt den nun reinen salzsauren Leimzucker mit Ammoniak. Durch absoluten Alcohol wird aus der

Lösung das reine Glycin gefällt. Der Vorgang ist folgender: 1 Aequ. Hippursäure = C_{18} H_9 N O_6 zerfällt in 1 Aequ. Benzoesäure = C_{14} H_5 O_3 und 1 Aequ. Glycin = C_4 H_4 N O_3; letzteres verbindet sich mit der zur Zersetzung angewandten Salzsäure.

Nachweis. Bezüglich des Nachweises des Glycins lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen, da es nur als Zersetzungsproduct aufzutreten pflegt; stösst man auf einen krystallisirten Körper, den man für Glycin zu halten Gründe hat, so gibt das vergleichende Studium der Eigenschaften, der Krystallform, der Verbindungen, in letzter Instanz endlich die Elementaranalyse Aufschluss.

§. 60.

8. Leucin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	54,96
		Wasserstoff .	9,92
		Stickstoff . .	10,68
		Sauerstoff . .	24,44
			100,00

Formel: C_{12} H_{13} N O_4.

Das Leucin ist bis nun mit Sicherheit nur als Zersetzungsproduct aufgefunden worden, und zwar erhält man es durch Zersetzung der eiweissartigen Körper mittelst caustischer Alkalien, durch Zerlegung des Leims mit Alkalien und Schwefelsäure, in gleicher Weise aus den Horngeweben, durch Zersetzung des Fleisches mit concentrirter Schwefelsäure, endlich wird es auch bei der Fäulniss des Caseins, sowie des Klebers gebildet.

Rein dargestellt bildet das Leucin perlmutterglänzende farblose Blätter und Schuppen, welche sich fettig anfühlen, geschmack- und geruchlos, und bei 170° ohne Zersetzung sublimirbar sind. Unter dem Microscop erscheint es unter der Form feiner concentrisch-gruppirter, zuweilen kugelige Massen darstellender Nadeln.

Funke's Atl. Taf. III. Fig. 6.

Robin et Verdeil Atl. Pl. XLII. Fig. 1 und Pl. XLIII. Fig. 1.

Das Leucin ist in 27 Th. kalten Wassers, und in 625 Th. Alcohol von 0,82 sp. Gew. löslich, in heissem Wasser und Weingeist viel löslicher, unlöslich in Aether. Das Leucin ist leichter wie Wasser. Seine Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, und werden nur durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Leucin unverändert auf, in der Kälte auch *Salpetersäure*, in der Wärme wird es jedoch von letzterer zersetzt, auch von *Ammoniak* wird es ohne Zersetzung aufgelöst, von *Chlorgas* wird es zerstört, einige oxydirende Agentien verwandeln es in *Leucinsäure:* C_{12} H_{11} O_5 + HO.

Wird Leucin mit *Kalihydrat* geschmolzen, so liefert es unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Wasserstoff und Ammoniak. *Baldriansäuse* (C_{12} H_{13} N O_4 und 3 K O + HO geben: 2 KO CO_2 + H_3 N + 4 H + KO C_{10} H_9 O_3).

Versetzt man eine reine Leucinlösung mit etwas *Fleisch oder Eiweiss*, und überlässt das Ganze bei mittlerer Temperatur sich selbst, so erleidet das Leucin dieselbe Zersetzung.

Mit *Säuren* verbindet sich das Leucin zu schön krystallisirten Körpern, die weniger den Character von Salzen, als vielmehr den von *gepaarten Säuren* besitzen.

Die *Leucinsalpetersäure:* C_{12} H_{13} NO_4 + N O_5 HO scheidet sich beim Sättigen von mässig concentrirter Salpetersäure mit Leucin krystallinisch aus, schmeckt sauer und verbindet sich mit Basen zu Salzen, welche beim Erhitzen verpuffen.

Darstellung. Werden Käsestoff oder andere eiweissartige Körper mit gleichen Theilen Kalihydrat geschmolzen, zur geschmolzenen Masse Wasser gesetzt und dieselbe mit Essigsäure neutralisirt, so scheidet sich Tyrosin aus. Man dampft die davon getrennte Flüssigkeit ab, und nimmt mit starkem Weingeist auf, welcher Leucin und noch übriges Tyrosin ungelöst lässt. Das Leucin wird durch Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigt. Einfacher ist folgende Methode: Durch Auskochen mit Essigsäure und Wasser gereinigtes elastisches Gewebe (z. B. das Nackenband des Rindes) wird mit verdünnter Schwefelsäure 48 St. lang gekocht, dann mit Kalkmilch neutralisirt, der gebildete Brei aufgekocht und filtrirt. Während des Verdunstens auf dem Sandbade werden die sich abscheidenden Kalksalze möglichst entfernt; beim weiteren Abdampfen im Wasserbade scheidet die Flüssigkeit fast bis zum letzten Tropfen Leucinkrystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen sind.

Nachweis. Im Allgemeinen gilt das vom Glycin Gesagte. Von diesem unterscheidet sich das Leucin leicht durch seine Geschmacklosigkeit, sein Verhalten gegen Kalihydrat und Salpetersäure, endlich durch seine Krystallform.

§. 61.

9. Tyrosin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	59,67
		Wasserstoff . .	6,08
		Stickstoff . .	7,73
		Sauerstoff . .	26,52
			100,00

Formel: C_{18} H_{11} N O_6.

Das Tyrosin scheint in der *Cochenille* fertig gebildet vorhanden zu sein, ausserdem bildet es sich neben Leucin bei der Behandlung von eiweissartigen Körpern und Horngewebe mit causti-

schen Alkalien und Schwefelsäure, und bei der Fäulniss dieser Verbindungen.

Im lufttrockenen und gereinigten Zustande bildet das Tyrosin eine zusammenhängende schneeweisse seidenglänzende Masse, die aus langen übereinander gelagerten Nadeln besteht, die selbst wieder aus lauter sternförmig gruppirten Nädelchen gebildet sind. Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, ganz leicht in Mineralsäuren und Alkalien, unlöslich aber in Alcohol und Aether. Aus einer Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten unverändert, aber in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand, unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Horn.

Wird das Tyrosin mit kochender *Salpetersäure* behandelt, so liefert es viel *Oxalsäure*, mit kalter Salpetersäure aber neben Oxalsäure *salpetersaures Nitrotyrosin:* $C_{18}\ H_{11}\ N_3\ O_{16}$; mit *Silberoxyd* und *Ammoniak* behandelt gibt dieses $3\ Ag\,O + 3\ HO + C_{36}\ H_{17}\ N_4\ O_{17}$.

Eine Lösung von Tyrosin wird durch *salpetersaures* Quecksilberoxyd in der Siedhitze in rothen Flocken gefällt; die darüber stehende klare Flüssigkeit besitzt *eine intensiv dunkelrosenrothe Färbung.* Diese Reaction ist so empfindlich, dass die kaltgesättigte wässrige Lösung des Tyrosins, welche in 930 Th. Wasser 1 Th. Tyrosin enthält; selbst bei mehrfachem Verdünnen mit Wasser noch eine entschieden rosenrothe Färbung annimmt.

Bringt man etwas Tyrosin auf ein Uhrglas, und benetzt es mit 1 oder 2 Tropfen *Schwefelsäure*, lässt das Glas eine ½ St. lang zugedeckt stehen, verdünnt dann mit Wasser, sättigt die Säure mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und setzt zu dem Filtrat Eisenchloridlösung, welche keine freie Säure enthält, so zeigt sich sogleich eine sehr reiche violette Färbung.

Diese Reaction beruht auf der Bildung der Tyrosin-Schwefelsäure, deren neutrale Salze mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung geben.

Darstellung. Mittelst Kalihydrat und eiweissartigen Körpern ist sie schon beim Leucin angegeben. Man setzt die Operation nur länger fort, so lange bis die dunkelbraune Farbe der Masse in eine gelbe überzugehen anfängt, und sich neben Ammoniak auch Wasserstoff entwickelt. Die Reinigung des Tyrosins geschieht durch Auflösen in kalihaltigem Wasser, nochmaliges Ansäuren mit Essigsäure, und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Auch aus *Horn*, *Federn*, *Igelstacheln*, *Haaren*, *Maikäferflügeldecken* lässt sich durch mehrtägige Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure in der Kochhitze, Sättigung mit Kalkmilch, Entfernung des Kalks durch Schwefelsäure, letzterer durch essigsaures Blei-

oxyd, des Blei's durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats bis zur Krystallisation, Tyrosin mit Vortheil darstellen. Die Reinigung geschieht hier wie oben.

Piria empfiehlt folgende Methode: In 3 Litres Wasser und 1300 Grm. Schwefelsäure, welche bis zum Sieden erhitzt werden, trägt man nach und nach Hornspähne ein, und erhält das Gemisch 48 St. lang im Sieden; nachdem man mit viel Wasser verdünnt und mit Kalkmilch neutralisirt hat, wird das Filtrat wieder mit etwas Kalkmilch versetzt, und 1—2 St. sieden gelassen; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird, während Kohlensäure durch sie geleitet wird, eingedampft; ist die wiederholt filtrirte Flüssigkeit bis auf 2½ Litre concentrirt, so lässt man sie stehen, und das Tyrosin krystallisirt heraus.

Nachweis. Das Tyrosin, wie man auf dasselbe bei zoochemischen Analysen stossen kann, könnte allenfalls mit dem Leucin verwechselt werden, unterscheidet sich von letzterem aber durch folgende Eigenschaften: es ist *nicht sublimirbar*, wohl aber das Leucin, es verbrennt mit dem Geruch nach verbrannten Haaren, ist *schwerlöslich in Wasser* (das Leucin ziemlich leicht), *unlöslich in absolutem Alcohol,* und erscheint immer in zu einer seidenglänzenden Masse vereinigten feinen concentrisch gruppirten Nadeln, die sich durch ein ausserordentliches Volumen beim Auskrystallisiren aus Wasser, und durch bedeutendes Schwinden beim Trocknen auszeichnen. Gewissheit geben das Verhalten der Krystalle in ihrer Lösung gegen salpetersaures Quecksilberoxyd, und die Reaction mit Schwefelsäure und Eisenchlorid.

§. 62.

10. Allantoin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	30,38
		Wasserstoff . .	3,16
		Stickstoff . .	35,44
		Sauerstoff . .	25,32
		Wasser . . .	5,70
			100,00

Formel: $C_8\ H_5\ N_4\ O_5 + HO$.

Das Allantoin findet sich fertig gebildet in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, und im Harne jüngerer Kälber, es ist ferner eines der Producte der Zersetzung der *Harnsäure* durch Bleisuperoxyd und Kaliumeisencyanid, und wurde im Hundeharn bei gehinderter Respiration (?) gefunden.

Das Allantoin bildet wasserhelle, glasglänzende, farblose, prismatische Krystalle mit rhomboëdrischer Grundform; dieselben sind geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in 160 Th. kalten Wassers, leichter in heissem löslich, löslich in heissem Alcohol, daraus aber beim Erkalten krystallisirend, unlöslich in Aether.

Auch in Lösungen von kohlensauren und ätzenden Alkalien wird es beim Erwärmen aufgelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten unverändert wieder. Beim Erhitzen verbrennt es ohne Rückstand.

Bezüglich der microscopischen Krystallform des Allantoins vgl. *Funke's* Atl. Taf. V. Fig. 4.

Concentrirte *Alkalien* zersetzen das Allantoin unter Aufnahme von Wasser in *Oxalsäure* und *Ammoniak*.

Kochende *Salpetersäure* zerlegt es in *Harnstoff* und *Allantoinsäure*.

Kochende *concentrirte Schwefelsäure* entwickelt daraus *Kohlensäure* und *Kohlenoxyd* und liefert *schwefelsaures Ammoniak*.

Wird zu einer kochend gesättigten Lösung von Allantoin *salpetersaures Silberoxyd* und *Ammoniak* hinzugefügt, so fällt eine Verbindung von Allantoin mit Silberoxyd in weissen Flocken zu Boden, welche, microscopisch untersucht, aus klaren, vollkommen sphärischen Kugeln bestehen. Das Allantoin wird aus seinen Lösungen nicht durch Sublimat, wohl aber wie der Harnstoff durch *salpetersaures Quecksilberoxyd* gefällt. Wie der Harnstoff verbindet es sich mit *Quecksilberoxyd* in mehreren Verhältnissen.

Auch mit *Kupferoxyd*, *Cadmiumoxyd*, *Bleioxyd* und *Zinkoxyd* ist das Allantoin direct verbindbar. Die Verbindung krystallisirt.

Eine Lösung von Allantoin mit Hefe versetzt und bei 30° C. stehen gelassen, zersetzt sich unter Bildung von Harnstoff, oxalsaurem und kohlensaurem Ammoniak und einer wahrscheinlich neuen noch nicht näher studirten Säure.

Darstellung. Harn junger Kälber wird im Wasserbad bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdunstet, und mehrere Tage lang stehen gelassen. Die während dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt; man setzt etwas Blutkohle zu, erhitzt damit noch einige Zeit, filtrirt siedendheiss, und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure, um die Abscheidung gleichzeitig aufgelöster, phosphorsaurer Magnesia zu verhindern. Beim Erkalten krystallisirt das Allantoin in dünnen bündelförmig verwachsenen Krystallen, die sehr selten deutlich erkennbare Endflächen zeigen. Wird dieses Allantoin aber an Silberoxyd gebunden und davon getrennt, so krystallisirt es in regelmässigen, wohlausgebildeten, grossen Prismen.

Nachweis. Die Elementaranalyse des rein dargestellten Körpers, oder die Analyse seiner Silberverbindung sind durchaus nöthig, will man das Allantoin mit *voller* Sicherheit nachweisen, da sein Verhalten im Allgemeinen nicht Characteristisches genug besitzt, um auf selbes gestützt, einen positiven Schluss zu gründen.

§. 63.

11. Taurin.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff	. .	19,20
	Wasserstoff	. .	5,60
	Stickstoff.	. .	11,20
	Schwefel.	. .	25,60
	Sauerstoff	. .	38,40
			100,00

Formel: $C_4\ H_7\ N\ S_2\ O_6$.

Das Taurin ist ein Zersetzungsproduct der schwefelhaltigen Gallen durch *Säuren* und *Fäulniss*. In Gallen, welche *schwefelfrei* sind, wie in jener des Schweins, konnte kein Taurin gefunden werden. Ob das Taurin als Paarling der Taurocholsäure in der Galle bereits *präformirt* enthalten ist, ist unentschieden. Nach *Frerichs* findet es sich im Darminhalt.

Das Taurin bildet farblose, vollkommen durchsichtige sechsseitige Prismen mit spiegelnden Flächen und 4- und 6seitiger schiefer Zuspitzung. Ihre Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma mit Winkeln der Seitenkanten = 111⁰ 44′ und 68⁰ 16′. Unter dem Microscop erscheinen sie wie *Funke* Atl. Taf. III. Fig. 4. zeigt.

Sie sind hart, knirschen zwischen den Zähnen, etwas kühlend schmeckend, luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist (in 573 Th.), gar nicht in absolutem Alcohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenpapiere, und wird weder durch Metallsalze, noch durch Gerbsäure gefällt. Mineralsäuren lösen das Taurin beim Kochen auf, aus diesen Lösungen scheidet sich aber das Taurin *unverändert* aus, es vermag sich weder mit Säuren, noch mit Basen oder Salzen zu verbinden.

Werden die Krystalle auf dem Platinblech erhitzt, so blähen sie sich auf, bräunen sich, schmelzen *unter Entwicklung von schwefliger Säure* und brenzlich riechender Dämpfe, und lassen eine schwer verbrennliche Kohle.

Wird Taurin mit kohlensaurem Natron geglüht, und die geglühte Masse mit *Säuren* übergossen, so entwickelt sich *eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff*; löst man es in Aetzkali auf, und concentrirt die Lösung durch Kochen, so geht aller Stickstoff als Ammoniak fort, und im Rückstand bleibt *schwefligsaures* und *essigsaures Kali*.

Diese Erscheinungen gründen sich auf den bedeutenden Schwefelgehalt des Taurins, der so innig gebunden ist, dass er auf *nassem* Wege nicht nachgewiesen werden kann.

Darstellung. Ochsengalle wird mit Salzsäure versetzt, der schleimige Niederschlag durch Filtration getrennt, und das saure Filtrat so lange unter Erneuerung der verdunstenden Salzsäure gekocht, bis sich kein Harz mehr abscheidet. Das gebildete braune

Harz (Choloidinsäure) wird von der Flüssigkeit getrennt, und letztere eingeengt; es scheidet sich eine reichliche Menge von Kochsalz aus, dieses wird entfernt, und die Mutterlauge mit viel Alcohol versetzt, wodurch das Taurin gefällt wird. Von beigemengtem Kochsalz wird es theils mechanisch, theils durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt. Oder:

Gereinigte, d. h. von Schleim, Farbstoff und Fett befreite Ochsengalle wird in Wasser gelöst, der Lösung ein Stück Darmschleimhaut eines Kalbes oder Rindes zugesetzt, und dieselbe bei mittlerer Temperatur so lange sich selbst überlassen, bis die schwach alkalische Reaction *in eine deutlich saure* übergegangen ist, und Essigsäure in der Flüssigkeit eine starke Fällung bewirkt. Ist dieser Zeitpunct eingetreten, so filtrirt man, fällt mit Essigsäure vollständig aus, filtrirt abermals und verdunstet das Filtrat im Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand, mit starkem Alcohol behandelt, lässt das Taurin zurück, welches zweimal aus Wasser umkrystallisirt, vollkommen rein erhalten wird.

Nachweis. Der Nachweis des Taurins gründet sich auf seine Darstellung. Entsteht die Frage, ob in irgend einer Galle Taurin enthalten sei, so behandle man dieselbe entweder mit Salzsäure, wie oben angegeben, oder überlasse sie in erörterter Weise der Gährung; ist die Menge des vorhandenen Taurins so gering, dass vergleichende Versuche damit nicht angestellt werden können, so kann das Microscop und die microkrystallometrische Bestimmung Aufschluss geben; ist die Menge zu vergleichenden Versuchen aber hinreichend, so sind namentlich die den *Schwefelgehalt* bekundenden Reactionen ins Auge zu fassen. Man prüfe dann vor *Allem* das Verhalten der Krystalle auf dem Platinblech, schmelze mit Soda einen Theil, und einen zweiten koche man anhaltend mit Aetzkali. Krystallform und Elementaranalyse geben vollkommene Gewissheit.

Prüft man Excremente und dergl. auf Taurin, so verdunste man zur Trockne, ziehe mit kaltem Wasser vollständig aus, verdunste den wässrigen Auszug und versetze mit Alcohol. War Taurin vorhanden, so muss es sich im Rückstand finden.

§. 64.

12. Cystin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	30,00
		Wasserstoff . .	5,00
		Stickstoff . . .	11,66
		Schwefel . . .	26,67
		Sauerstoff . .	26,67
			100,00

Formel: $C_6\ H_6\ N\ S_2\ O_4$.

Das Cystin ist ein Bestandtheil gewisser Blasenconcremente, die im Ganzen selten vorkommen, auch in Harnsedimenten soll es

bisweilen gefunden werden (*Mandl*, *Golding-Bird*), ja selbst im Harn *aufgelöst* sein (*G. Bird*).

Sowie das Cystin in den daraus bestehenden Steinen vorkommt, bildet es eine schmutzig gelbe, durchscheinende, unregelmässig krystallisirte Masse, rein dargestellt aber farblose, durchsichtige sechsseitige Tafeln und Blätter.

Funke Atl. Taf. V. Fig. 6.

Robin et Verdeil Atl. Pl. XXXIII.

Das Cystin ist geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und Alcohol, löslich jedoch in *Mineralsäuren* und *Kleesäure*. Mit diesen Säuren bildet es salzartige leicht zersetzbare Verbindungen, von *Essigsäure* und *Weinsäure* wird es nicht gelöst.

Salpetersäure zerstört das Cystin im Kochen und verwandelt es in eine schmutzig braune Masse.

Von *ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien*, sowie von *Aetzammoniak* wird es leicht aufgelöst, nicht aber von *kohlensaurem Ammoniak*. Aus seinen sauren Lösungen wird es am Besten durch kohlensaures Ammoniak, und aus alkalischen durch Essigsäure gefällt.

Wird das Cystin in *Kalilauge* aufgelöst, und mit einer *Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali* gekocht, so scheidet sich eine reichliche Menge von *Schwefelblei* aus.

Wird das Cystin auf dem Platinblech erhitzt, so schmilzt es nicht, entzündet sich, und verbrennt mit *blaugrüner* Flamme und Entwicklung eines scharf sauren, Blausäure-ähnlichen, übrigens aber sehr characteristischen Geruchs. Bei der trocknen Destillation gibt es ein stinkendes Oel, Ammoniak und eine poröse Kohle.

Wird Cystin mit *Alkalien* gekocht, so entwickelt es Ammoniak und ein leicht entzündliches mit blauer Flamme brennendes Gas.

Darstellung. Cystinhaltige Harnsteine werden in kaustischem Kali aufgelöst, und die Auflösung kochend heiss mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt; beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin aus. Auch kann man den fraglichen Stein in Aetzammoniak lösen, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, das Cystin krystallisirt dann in dickeren Blättern.

Nachweis. Das Cystin ist vorzüglich durch seine Krystallform, seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien, sowie durch die beim Erhitzen sich darbietenden Erscheinungen characterisirt. Entsteht die Frage, ob in einem Concrement Cystin enthalten sei, so verfahre man nach den allgemeinen bei der Analyse der Concretionen angegebenen Versuchen, wie bei der Darstellung des Cystins angegeben ist. Gelingt es auf diese Weise Cystin-ähnliche Krystalle zu erhalten, so studire man ihre Eigenschaften, und löse namentlich einen Theil davon in Kalilauge auf, versetze mit einer Auflösung von Bleioxyd in Kali und koche. War Cystin zugegen, so

wird sich wegen seines bedeutenden Schwefelgehalts Schwefelblei ausscheiden. Sollte das Cystin in Harnsedimenten gesucht werden, so würde es sich durch seine Krystallform zu erkennen geben, die unter dem Microscop studirt werden müsste. Da jedoch die Harnsäure zuweilen auch in sechsseitigen Tafeln unter dem Microscop krystallisirt, ist die microscopische Untersuchung *allein* nicht genügend, einen positiven Schluss zu erlauben, und es muss ein solches Sediment näher geprüft werden. Bestand ein solches Sediment aus Harnsäure, so wird es mit Salpetersäure erhitzt einen schön purpurrothen Rückstand geben; bestand es dagegen aus Cystin, so wird der Rückstand eine schmutzig braune Farbe zeigen. Von etwa beigemengten harnsauren Salzen lässt sich das Cystin durch kochendes Wasser trennen, welches die harnsauren Salze auflöst, das Cystin aber ungelöst lässt.

§. 65.

13. Xanthin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff .	39,47
		Wasserstoff .	2,63
		Stickstoff . .	36,84
		Sauerstoff . .	21,06
			100,00

Formel: $C_5\ H_2\ N_2\ O_2$.

Das Xanthin, auch Xanthicoxyd, Harnoxyd, harnige Säure genannt, weil man diesen Körper für eine niedrigere Oxydationsstufe der Harnsäure hielt, ist mit Sicherheit bis nun nur in gewissen Harnsteinen gefunden worden.

Rein dargestellt bildet es eine blassgelbliche harte Masse, welche durch Reiben wachsglänzend wird. Das Xanthin wird beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt, und entwickelt viel Blausäure. In Wasser, Alcohol und Aether ist es so gut wie unlöslich, und verhält sich gegen Salpetersäure, wenn es damit erhitzt wird, ganz wie Guanin; wie dieses wird es aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure und Salmiak gefällt, und durch unterchlorigsaures Natron entfärbt; wie dieses wird es von ätzenden Alkalien aufgelöst.

Es unterscheidet sich aber vom Guanin *durch seine Unfähigkeit mit Säuren Salze zu bilden*, und durch seine *Unlöslichkeit in Salzsäure.*

Darstellung. Harnsteine, in welchen dieser Körper vorkömmt, werden in Kalilauge aufgelöst, und aus dem Filtrat das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäuregas niedergeschlagen.

Nachweis. Dieser Körper, bisher nur in Harnsteinen gefunden, dürfte auch nur in diesen mit Sicherheit nachzuweisen sein, da sein Verhalten nicht gerade sehr characteristisch ist. In Harnsteinen könnte er aber höchstens mit Harnsäure und Cystin ver-

wechselt werden. Von ersterer lässt er sich aber mit Leichtigkeit durch Salpetersäure unterscheiden, welche mit Harnsäure einen purpurrothen, mit Xanthin dagegen einen citronengelben Rückstand gibt, der mit Kali und Ammoniak eine dunkelgelbe Farbe annimmt u. s. w. Vom Cystin unterscheidet sich das Xanthin durch seinen Mangel aller Krystallisation, durch das Fehlen der Schwefelreaction, und durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure und Oxalsäure. Mit dem Guanin theilt es die meisten Eigenschaften, nicht aber die Fähigkeit, mit Säuren krystallisirte lösliche Salze zu geben, und namentlich auch nicht die Löslichkeit in Salzsäure.

§. 66.

14. Hypoxanthin.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff .	44,257
		Wasserstoff .	3,219
		Stickstoff .	40,820
		Sauerstoff .	11,704
			100,000

Formel: $C_5 H_2 N_2 O$.

Das Hypoxanthin wurde von *Scherer* in der Ochsenmilz und in der Milz des Menschen, und zwar in allen Altersperioden, ausserdem aber auch im Herzmuskel aufgefunden. In letzterem ist es oft in solcher Menge vorhanden, dass es sich beim Auskochen desselben nach dem Erkalten freiwillig abscheidet.

Ausserdem ist das Hypoxanthin im Rindsblute und in grösserer Menge im menschlichen leukämischen Blute gefunden worden.

Das rein dargestellte Hypoxanthin ist ein undeutlich krystallinisches Pulver, welches, ohne Wachsglanz anzunehmen, sich leicht fein zerreiben lässt. In kaltem Wasser ist das Hypoxanthin schwer löslich. Ein Theil erfordert 1090 Th. Wasser. In kochendem Wasser ist es leichter löslich (1 in 180 Th.); die wässrige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. In kochendem Weingeist löst sich gleichfalls etwas davon auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. In kochender *Salpetersäure* löst es sich unter Gasentwicklung auf, und beim Erkalten der Lösung entstehen weisse Krystalle, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct.

Wird die salpetersaure Lösung abgedampft, so bleibt ein intensiv gelber Rückstand, der mit Kali versetzt eine schöne rothgelbe Färbung annimmt. In kalter *Salzsäure* ist das Hypoxanthin fast unlöslich, in kochender nur wenig löslich, eine Verbindung damit wird nicht gebildet. In *concentrirter Schwefelsäure* löst es sich ohne Schwärzung oder Gasentwicklung. In *Kalilauge* löst sich das Hypoxanthin und wird daraus durch *Kohlensäure* wieder niedergeschlagen. Auch in *Ammoniak* löst es sich leicht, und bleibt nach dem Verdunsten als eine blättrige, sich leicht ablösende Masse zurück.

Das Hypoxanthin unterscheidet sich seiner Zusammensetzung nach von der Harnsäure durch — 2 Aequ. O und vom Xanthin durch 1 Aequ. O.

Darstellung. *Scherer* erhielt diesen Körper aus der durch Auskochen der Milz gewonnenen, leicht roth gefärbten Flüssigkeit, welche mit Barytwasser versetzt wird. Es bildet sich ein reichlicher Niederschlag von phosphorsaurem Baryt. Beim Abdampfen des Filtrats scheidet sich der überschüssige Baryt ab, allein mit ihm, dem phosphorsauren Baryt, und am Reichlichsten beim späteren Versetzen mit Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Baryt *Harnsäure* und *Hypoxanthin.* Man zieht die beiden letzteren durch Behandlung der Niederschläge mit kochender Kalilauge aus und trennt sie durch Behandlung mit Chlorammonium, wodurch die Harnsäure gefällt wird, während das Hypoxanthin aus dem Filtrat durch einen Strom von Kohlensäure niedergeschlagen wird.

Nachweis. Gründet sich auf das Verhalten des Hypoxanthins gegen Salpetersäure und Kali *und* auf die Elementaranalyse, die hier absolut nothwendig ist, wenn man vor Verwechslung mit Xanthin sicher sein will.

§. 67.

15. Lienin

nennt *Scherer* einen von ihm in der Milzflüssigkeit entdeckten Körper, der krystallisirbar ist, und nach einer von *Scherer* ausgeführten Analyse

C	53,71
H	8,95
N	4,82
O	32,52
	100,00

enthalten würde.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den so eben abgehandelten Verbindungen besitzen nur wenige einen so deutlich ausgesprochenen basischen Character wie die Alkaloide des Pflanzenreichs, die meisten davon aber müssen wegen ihrer Fähigheit mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden, und wegen ihrer Zusammensetzung hieher gezählt werden. Ihre Erkennung kann unter Umständen nicht unerhebliche Schwierigkeiten darbieten, und macht nicht selten die Elementaranalyse nöthig, da gerade hier nicht selten characteristische Reactionen fehlen.

Der *Harnstoff* ist durch seine Krystallform, und seine wohl characterisirten Verbindungen mit Salpetersäure und Oxalsäure ohne grosse Schwierigkeit zu erkennen, allein wo es nicht möglich ist, Versuche mit den dargestellten Verbindungen vorzunehmen, und man zum Microscop zu greifen genöthigt ist, darf die oberflächliche microscopische Untersuchung der Krystallisationen des salpetersauren und oxalsauren Harnstoffs zur Fällung eines bestimmten Urtheils um so weniger genügen, als die microscopi-

schen Krystallisationen selbst Geübte leicht täuschen können, und gerade in Bezug auf den Harnstoff gewiss schon zu Täuschungen Veranlassung gegeben haben. Die microkrystallometrische Bestimmung allein berechtigt in solchen Fällen zu einem entscheidenden Urtheil. Fast alle übrigen der soeben abgehandelten Verbindungen aber etwa mit Ausnahme des *Cystins*, *Guanins* und des *Kreatinins*, welch letzteres durch sein Verhalten gegen Chlorzink, und die characteristische Krystallform der Chlorzinkdoppelverbindung ausgezeichnet ist, machen in letzter Instanz und zur Beseitigung jedes Zweifels die Elementaranalyse nothwendig. Um *Kreatin*, *Kreatinin*, *Thymin* und *Glycin* aufzufinden, bedarf es überdiess grosser Mengen Materials; *Tyrosin*, *Leucin*, *Sarcosin* und *Taurin* sind nur als Zersetzungsproducte bestimmter Körper durch bestimmte Agentien auftretende Verbindungen, ob das *Thymin* Zersetzungsproduct, oder in der Thymusdrüse bereits fertig gebildet, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Siebente Gruppe.

Säuren.

I. Stickstofffreie Säuren.

A. Flüchtige Säuren von der allgemeinen Formel $(CH)_n\ O_4 = C_n\ H_{n-1}\ O_3 + HO$

§. 68.

Die in diese Gruppe gehörigen organischen Säuren sind bei mittlerer Temperatur mit Ausnahme des letzten Gliedes der Gruppe tropfbar flüssig, meist ölartig, einige davon so flüchtig, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise verdunsten, und dabei einen meist ganz eigenthümlichen Geruch verbreiten, farblos, und von brennendem oder scharfem Geschmack. Unter 0 erstarren sie krystallinisch. *Sie lassen sich ohne Zersetzung destilliren,* und sieden bei einer Temperatur, welche zur Zahl ihrer Kohlenwasserstoffatome in einem bestimmten Verhältniss steht. Um je 2 Aequ. CH steigt nämlich ihr Siedpunct um 19°. Einige dieser Säuren sind im concentrirtesten Zustand entzündlich. Sie sind in Wasser, Alcohol und Aether löslich, doch ihre Löslichkeit in Wasser nimmt in dem Masse ab, als ihr C gehalt und Siedpunct steigt, sie röthen stark Lakmus, und bilden mit Basen wohl characterisirte meist auflösliche und krystallisirbare Salze. Diese Säuren verbinden sich ausserdem noch mit den sogenannten Halidbasen (Aethyloxyd, Methyloxyd, Lipyloxyd), zum Theil zu ätherartigen Flüssigkeiten (Buttersäureäther, essigsaures Methyloxyd etc.), und bilden meist feste krystallisirte Amidverbindungen. Die Gruppe beginnt mit der Ameisensäure, in welcher $(CH)_n = 2$ ist, und in

den folgenden Gliedern der Gruppe steigt diese Grösse regelmässig um 2, wie es aus folgendem Schema erhellt:

Ameisensäure	$C_2 H O_3 + HO$	$=$	$C_2 H_2 O_4$
Essigsäure	$C_4 H_3 O_3 + HO$	$=$	$C_4 H_4 O_4$
Metacetonsäure	$C_6 H_5 O_3 + HO$	$=$	$C_6 H_6 O_4$
Buttersäure	$C_8 H_7 O_3 + HO$	$=$	$C_8 H_8 O_4$
Baldriansäure	$C_{10} H_9 O_3 + HO$	$=$	$C_{10} H_{10} O_3$
Capronsäure	$C_{12} H_{11} O_3 + HO$	$=$	$C_{12} H_{12} O_4$
Oenanthsäure	$C_{14} H_{13} O_3 + HO$	$=$	$C_{14} H_{14} O_4$
Caprylsäure	$C_{16} H_{15} O_3 + HO$	$=$	$C_{16} H_{16} O_4$
Pelargonsäure	$C_{18} H_{17} O_3 + HO$	$=$	$C_{18} H_{18} O_4$
Caprinsäure	$C_{20} H_{19} O_3 + HO$	$=$	$C_{20} H_{20} O_4$

Man hat die Säuren dieser Gruppe auch *lipogene Säuren* genannt. Sie sind auch insoferne interessant, als sie mit der Gruppe der sogenannten *Alcohole* in nächster Beziehung stehen. Jeder dieser Säuren entspricht ein Aldehyd und ein Alcohol; so der Ameisensäure Methylalcohol, der Essigsäure der gewöhnliche oder Aethylalcohol, der Propionsäure Propionalcohol, der Buttersäure Butylalcohol, der Baldriansäure Amylalcohol, der Caprylsäure Caprylalcohol. Aus den genannten Alcoholen entstehen die Säuren durch Austritt von 2 Aequ. H und Aufnahme von 2 Aequ. O. Es sind übrigens erst die oben genannten der entsprechenden Alcohole dargestellt worden, von einigen Säuren sind auch die Aldehyde bekannt.

Von diesen Säuren kommen nur wenige im thierischen Organismus präformirt vor; es sind diess Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, und vielleicht auch Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Die übrigen sind Zersetzungsproducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen, in letzterer Beziehung vor Allem der Fette und der eiweissartigen Körper unter dem Einflusse oxydirender Agentien. Im Allgemeinen hat man beobachtet, dass nur jene Säuren dieser Gruppe im thierischen Organismus gefunden werden, deren Kohlenstoffgehalt durch 2 und durch 4 theilbar ist.

Wir werden nur jene Säuren der Gruppe näher besprechen, die für die zoochemische Analyse näheres Interesse darbieten.

§. 69.

1. Ameisensäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff . .	26,09
Wasserstoff . .	4,35
Sauerstoff . . .	69,56
	100,00

Formel: $C_2 HO_3 + HO$

Die Ameisensäure kömmt fertig gebildet im Thierreich in den Ameisen, wahrscheinlich auch in den Giftorganen und Brennsta-

cheln gewisser Insecten, und in den Brennhaaren der Processionsraupe vor. Auch hat man sie neben andern Säuren dieser Gruppe in den sauren Flüssigkeiten des Muskelfleisches und der Milz, im Blute Leukämischer und in grösseren Mengen im Schweisse gefunden. Sie ist ferner ein sehr häufiges Zersetzungsproduct vieler, namentlich stickstofffreier organischer Verbindungen unter der Einwirkung oxydirender Agentien.

Im concentrirten Zustande farblose, schwach rauchende, eigenthümlich stechend riechende Flüssigkeit, unter 0° krystallisirend, von 1,2353 spec. Gew., + 100° Siedpunct. In Dampfform brennbar. Höchst ätzend und auf der Haut blasenziehend; mit Wasser mischbar. In verdünntem Zustande angenehm sauer schmeckend.

Die Verbindungen der Ameisensäure mit Alkalien sind zerfliesslich, alle Salze hinterlassen beim Glühen entweder kohlensaure Verbindungen (die Alkalien und alkalischen Erden) oder Oxyde und Metalle (die Verbindungen der Ameisensäure mit den eigentlichen Metallen). Alle Salze sind in Wasser löslich, in Alcohol aber die wenigsten.

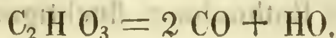
1) Setzt man zu einem neutralen ameisensauren Salz *Eisenchlorid* so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Färbung an (Ameisensaures Eisenoxyd.)

2) *Salpetersaures Silberoxyd* schlägt freie Ameisensäure nicht, ameisensaure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der weisse schwer lösliche krystallinische Niederschlag von ameisensaurem Silberoxyd wird schon in der Kälte dunkler, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Erhitzt man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag, so tritt sogleich vollständige Reduction ein, und die ganze Flüssigkeit nimmt von ausgeschiedenem fein vertheilten Silber eine schwarze Farbe an. Diese Reduction des Silberoxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung so verdünnt war, dass kein Niederschlag mehr entstand, oder wenn man freie Ameisensäure hatte.

3) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in freier Ameisensäure keinen, in concentrirten Lösungen ameisensaurer Alkalien einen weissen Niederschlag von ameisensaurem Quecksilberoxydul. Derselbe wird nach sehr kurzer Zeit von ausgeschiedenem Quecksilber grau, in der Kälte tritt nach einiger Zeit, in der Wärme sogleich vollständige Reduction ein. Auch in verdünnten Lösungen und durch freie Ameisensäure erfolgt diese Reduction.

4) Wird freie Ameisensäure oder ein ameisensaures Alkali mit *Quecksilberchlorid* erwärmt, so fällt Calomel nieder. Nach längerem Kochen scheidet sich zugleich Metall ab.

5) Wird Ameisensäure oder ein ameisensaures Salz mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser.



$$C_2HO_3 = 2\,CO + HO.$$

6) Erwärmt man ein ameisensaures Salz mit *verdünnter Schwefelsäure*, so entweicht Ameisensäure mit ihrem characteristischen Geruche; setzt man vorher *etwas Alcohol* zu, so entwickelt sich Ameisenäther, kennbar an seinem Arrak-ähnlichen Geruche.

Darstellung. Grosse Mengen von Ameisen werden mit dem 4—5fachen Gewichte Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure, bei mässiger Wärme und guter Abkühlung destillirt; das schwach saure Destillat sättigt man mit kohlensaurem Natron, dampft im Wasserbade zur Trockne ab, und zerlegt den Salzrückstand durch verdünnte Schwefelsäure in einem Destillirapparate bei guter Abkühlung. Diese Methode ist jedoch unvortheilhaft. Vortheilhafter wird die Ameisensäure *künstlich* dargestellt durch Behandlung von *Stärke* oder *Zucker* mit *Braunstein* und *Schwefelsäure*, oder von *Zucker* mit *doppelt-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure*.

Nachweis. Wie die Ameisensäure nachgewiesen wird, ergibt sich aus obigen Reactionen derselben; ihrem Nachweis muss aber ihre Isolirung vorangehen, welche in folgender Weise geschieht: Ist die Ameisensäure in einer Flüssigkeit aufzusuchen, so bringe man dieselbe in eine Retorte unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure; sind es feste Materien, so setze man die 5—6fache Menge Wasser zu, zerquetsche oder menge wenigstens so gut wie möglich, und unterwerfe diese Masse ebenfalls der Destillation. Man wird gewöhnlich ein Destillat erhalten, welches nur schwach oder kaum merklich sauer reagirt, und mehr oder weniger opalisirt. Dieses Destillat sättige man mit kohlensaurem Natron, oder auch wohl kohlensaurem Kalk oder Baryt, dampfe im Wasserbade ein, und unterwerfe den Rückstand, der, wenn er nur aus ameisensaurem Natron besteht, sehr zerfliesslich ist, mit verdünnter Schwefelsäure bei guter Abkühlung der Destillation. War Ameisensäure vorhanden, so wird nun eine deutlich saure Flüssigkeit von den Eigenschaften der verdünnten Ameisensäure übergehen, mit der man nun entweder gleich die obigen Reactionen anstellen, oder dieselbe abermals an Basen binden, und die betreffenden Salze aus der Lösung krystallisiren lassen kann. Ein Theil des ameisensauren Salzes wird dann zu den Reactionen verwendet.

In allen Fällen vermeide man bei der ersten Destillation einen Ueberschuss von Schwefelsäure, da durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die verschiedensten organischen Substanzen Ameisensäure *erzeugt* wird; man setze daher nur wenige Tropfen zu, und setze aus diesem Grunde die Destillation nur so lange fort, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist.

Auch ist es zweckmässig in diesem, sowie in allen ähnlichen Fällen, wo es sich um die Entbindung flüchtiger Säuren

handelt, sich statt der Schwefelsäure der fixeren und weniger leicht zersetzbaren Phosphorsäure zu bedienen.

Hat man Grund, die Gegenwart von *freier* Ameisensäure in einer Substanz anzunehmen, so kann man ohne Säurezusatz destilliren, welch letzteres Verfahren als Controle sehr zu empfehlen ist.

Sollten noch andere Säuren dieser Gruppe vorhanden, also das Destillat ein Gemenge sein, so kann man die Ameisensäure von den übrigen durch fractionirte Destillation trennen, da ihr Siedpunct viel niedriger liegt, als der der übrigen Säuren.

§. 70.

2. Essigsäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff . .	40,00
Wasserstoff . .	6,67
Sauerstoff . . .	53,33
	100,00

Formel: $C_4 H_3 O_3 + HO$.

Die Essigsäure wurde bis nun im Thierreich in der Fleisch- und Milzflüssigkeit, im leukämischen Blute, im Magensafte bei perverser Verdauung und im Schweisse gefunden. Ausserdem ist sie Zersetzungsproduct mancher thierischen Materien.

Im concentrirtesten Zustande farblose, durchdringend und angenehm sauer riechende, scharf sauer schmeckende ätzende Flüssigkeit von 1,063 spec. Gew. und 120° Siedpunct. Ist entzündlich, brennt mit blauer Flamme, krystallisirt bei 5°. Ueber 16° ist sie flüssig. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Verdünnt besitzt sie die Eigenschaften des Essigs.

Die essigsauren Salze sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Beim Glühen werden sie zerlegt. Die mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis verwandeln sich dabei in kohlensaure Salze. Von denen mit metallischer Basis lassen einige Metall, andere Oxyd zurück. Mit starken Basen destillirt liefern sie *Aceton*.

1) Gegen *Eisenchlorid* verhalten sich die essigsauren Salze wie die ameisensauren.

2) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Lösungen neutraler essigsaurer Salze einen weissen krystallinischen Niederschlag von *essigsaurem Silberoxyd*, der in heissem Wasser ohne Reduction löslich ist, und sich beim Erkalten wieder krystallinisch absetzt. Ammoniak nimmt ihn leicht auf.

3) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in verdünnten Lösungen essigsaurer Salze anfangs keinen Niederschlag, nach kurzer Zeit aber bilden sich kleine Krystallflimmerchen von fettglänzendem Ansehen: essigsaures Quecksilberoxydul. Dasselbe ist in kochendem Wasser löslich, scheidet sich aber

beim Erkalten wieder aus. Durch längeres Kochen wird das Salz theilweise zersetzt, und das ausgeschiedene metallische Quecksilber ertheilt dem Niederschlag eine graue Färbung.

4) Erwärmt man essigsaure Salze mit *verdünnter Schwefelsäure*, so entwickelt sich Essigsäure, an ihrem Geruch kennbar. Erhitzt man die Salze aber mit einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und Alcohol, so entwickelt sich *Essigäther*.

Darstellung. Aus der allgemeinen organischen Chemie bekannt.

Nachweis. Zur Isolirung der Essigsäure von andern nichtflüchtigen Säuren und Verbindungen, ist genau derselbe Weg einzuschlagen, der zur Isolirung der Ameisensäure angegeben wurde. Häufig kömmt aber die Essigsäure mit andern flüchtigen Säuren der Gruppe gemengt vor. Von der Ameisensäure trennt man sie leicht durch Kochen des Gemenges mit Quecksilberoxyd, wodurch die Ameisensäure zerstört wird; von den nachfolgenden Säuren durch die leichtere Krystallisirbarkeit ihrer Salze. Zur vollkommenen Sicherheit ist eines oder das andere ihrer Salze krystallographisch zu bestimmen, oder das Silbersalz zu verbrennen, und dadurch der Silberoxydgehalt desselben zu bestimmen.

Das essigsaure Silberoxyd enthält 69,4 pCt. Silberoxyd.

Gegen Eisenchlorid verhält sich ausser der Ameisensäure auch die Rhodanwasserstoffsäure wie die Essigsäure Wurde aber die rothe Färbung durch erstere Säure bewirkt, so scheidet sich, wenn die Lösung mit Ferrocyankalium gekocht wird, sehr bald Berlinerblau aus, was bei dem essigsauren Eisenoxyd nicht der Fall ist.

§. 71.

3. Propionsäure, Metacetonsäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff . .	48,65
	Wasserstoff . .	8,11
	Sauerstoff . .	43,24
		100,00

Formel: $C_6 H_5 O_3 + HO$.

Die Propionsäure ist bis nun im Thierreiche präformirt mit Sicherheit nicht aufgefunden worden, ist aber ein häufig auftretendes Zersetzungsproduct thierischer Materien, und im Thierreich vorkommender Verbindungen, so des Zuckers, Glycerins, der Oelsäure und der eiweissartigen Körper in Folge von Gährungs- und Oxydationsvorgängen.

Die concentrirteste Säure ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur in Blättern krystallisirt, und bei + 140° C. siedet. Sie riecht eigenthümlich, an Buttersäure und Essigsäure zugleich erinnernd, und schmeckt brennend. Die Pro-

pionsäure ist in Wasser leicht löslich, bei überschüssiger Säure scheidet sich aber auf dem Wasser ein Theil in öligen Tropfen ab.

Die Propionsäure bildet mit Basen Salze, welche beim Erhitzen für sich den Geruch des Alkarsins und beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch der Säure entwickeln; sie sind in Wasser löslich und grösstentheils krystallisirbar. Die der Alkalien fühlen sich fettig an.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den concentrirten Lösungen der propionsauren Alkalien einen weissen Niederschlag von propionsaurem Silberoxyd, welcher in kochendem Wasser unter Reduction von etwas Silber, sonach unter Schwärzung löslich ist, und beim Erkalten der Lösung in weissen, glänzenden schweren Körnern (unter dem Microscop Drusen von Nadeln) krystallisirt.

Der propionsaure Baryt ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Rectanguläroctaedern oder rechtwinklichen Prismen mit schiefen Endflächen.

Darstellung. Die Metaceton- oder Propionsäure erhält man durch Gährung des Glycerins bei Gegenwart von Wasser und Bierhefe, zeitweilige Neutralisation der sich bildenden Säure und Destillation der abgedampften Flüssigkeit mit Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure, — ausserdem durch Behandlung des Metacetons mit Chromsäure oder Kalihydrat, und durch Destillation eiweissartiger Körper mit Braunstein und Schwefelsäure.

Nachweis Die Propionsäure kömmt gewöhnlich mit andern Säuren der Gruppe gemengt zur Beobachtung. Ihre Erkennung setzt daher ihre Trennung von diesen als Bedingung voraus. Zu dem Behufe dieser Trennung wird das Gemenge der flüchtigen Säuren von der Ameisensäure durch Kochen mit Quecksilberoxyd getrennt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und nach gelindem Concentriren eine Krystallisation von essigsaurem Natron erhalten. Die Mutterlauge wird nun mit Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und das Destillat für sich destillirt. Was von 130—140° C. übergeht, wird für sich aufgefangen, und ein Theil durch Kochen mit kohlensaurem Baryt an Baryt, ein zweiter Theil an Silberoxyd gebunden. Von den durch Umkrystallisiren gereinigten Salzen werden die Atomgewichte genommen. Der *propionsaure Baryt* verlangt nach der Rechnung 54,10 % *Baryt*, das *propionsaure Silberoxyd* 64,09 % *Silberoxyd*.

§. 72.

4. Buttersäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	54,55
		Wasserstoff . .	9,09
		Sauerstoff . .	36,36
			100,00

Formel: $C_8 H_7 O_3 + HO$.

Die Buttersäure findet sich an Lipyloxyd gebunden in der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird, im Schweisse (frei), im Harn und im Blute (gebunden), in den Flüssigkeiten des Fleisches und der Milz, endlich zuweilen in den Magencontentis. Sie ist ferner ein Zersetzungsproduct des Milchzuckers und des Traubenzuckers in Berührung mit faulenden eiweissartigen Körpern, und ein Oxydationsproduct letzterer und der Oelsäure durch oxydirende Agentien.

Im concentrirten Zustande ölartige, farblose, stark nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit von beissendem Geschmack, von 0,97 spec. Gew. und 157° Siedpunct. Wird selbst bei — 20° noch nicht fest. Verbrennt mit blauer Flamme. In Wasser, Alcohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Verbindungen der Buttersäure mit Alkalien sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar; die Verbindungen der Buttersäure mit eigentlichen Metalloxyden verlieren beim Erwärmen einen Theil ihrer Säure, und besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur den Geruch der Buttersäure. Beim Erhitzen verwandeln sie sich wie die vorhergehenden entweder in kohlensaure Salze oder in Oxyd und Metall.

1) *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in concentrirten Lösungen buttersaurer Alkalien einen weissgelblichen krystallinischen Niederschlag von buttersaurem Silberoxyd. Dasselbe bildet perlmutterglänzende Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen lässt es metallisches Silber zurück.

2) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in den Lösungen buttersaurer Alkalien einen aus glänzenden Schüppchen bestehenden Niederschlag, ähnlich dem essigsauren Quecksilberoxydul.

3) *Schwefelsaures Kupferoxyd* erzeugt in der Lösung buttersaurer Salze einen blaugrünen Niederschlag von buttersaurem Kupferoxyd. In kochendem Wasser gelöst krystallisirt es beim Erkalten in achtseitigen bläulich-grünen Prismen.

4) Wird Buttersäure mit *Barytwasser* gesättigt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich buttersaurer Baryt in langen, abgeplatteten, vollkommen durchsichtigen Prismen, oder auch wohl in körnigen, warzigen Gruppen aus. *Funke's* Atl Taf. I. Fig. 3. Der buttersaure Baryt ist in Wasser leicht löslich; auf Wasser in kleinen Stückchen geworfen, bewegt er sich wie der Campher mit grosser Geschwindigkeit.

5) Erwärmt man ein buttersaures Salz mit *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Buttersäure, kennbar durch ihren eigenthümlichen Geruch.

Die Buttersäure verbindet sich auch mit Kalk, Magnesia, Zinkoxyd und Bleioxyd. Der *buttersaure Kalk* krystallisirt in feinen Nadeln, riecht nach Buttersäure, löst sich leicht in kaltem Wasser,

scheidet sich aber beim Kochen fast vollständig wieder aus. Bei der trockenen Destillation gibt er *Butyron* $C_7 H_7 O$ und *Butyral* $C_8 H_8 O_2$.

Darstellung. Da die Buttersäure bei so mannigfaltigen Zersetzungsvorgängen organischer Körper auftritt, sind auch die Methoden zu ihrer Darstellung ziemlich zahlreich. In grösserer Menge und mit geringen Kosten erhält man sie durch die sogenannte Buttersäuregährung, indem man zu einer Lösung von 100 Th. Stärke- oder Milchzucker, welche 8—10° Baumé zeigt (1,06 sp. Gew.) 8—10 Th. sauren Handkäses bringt und das Gemisch in einem offenen Gefässe (unter öfterem Umrühren) mit 50 Th. Kreide 5—6 Wochen an einem warmen Orte stehen lässt. Man verdünnt mit Wasser, fügt krystallisirte Soda hinzu, filtrirt den kohlensauren Kalk ab, concentrirt die Lösung des buttersauren Natrons und zerlegt dieses durch Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

Nachweis. Wäre Buttersäure, da, wo überhaupt flüchtige Säuren dieser Gruppe gesucht werden können, allein vorhanden, so hätte ihre Nachweisung keine besonderen Schwierigkeiten; gewöhnlich aber kömmt sie mit anderen Säuren dieser Gruppe gemengt vor, und ist behufs ihres *sicheren* Machweises von diesen zu trennen. Nachdem sämmtliche flüchtige Säuren durch Destillation mit etwas Schwefelsäure von den *nichtflüchtigen* Verbindungen getrennt sind, trennt man etwa vorhandene Ameisensäure durch Kochen mit Quecksilberoxyd, Essigsäure durch die zuerst erfolgende Krystallisation ihres Natronsalzes, und etwa noch vorhandene Metacetonsäure von der Buttersäure durch den Siedpunct. Die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron herauskrystallisirte, wird nämlich mit Schwefelsäure zerlegt, und die in der Vorlage erhaltenen öligen Säuren für sich destillirt. Was von 120—140° C. übergeht, ist Metacetonsäure, die Buttersäure hingegen beginnt erst nach 140° C. überzugehen. Was nach 140°—164° destillirt, wird besonders aufgefangen, mit Barytwasser gesättigt, verdunstet, und der ausgeschiedene buttersaure Baryt durch wiederholte Krystallisationen gereinigt.

Man studirt die Eigenschaften des Barytsalzes und nimmt das Aequivalentgewicht desselben. *Der buttersaure Baryt verlangt 49,23 % Baryt.* Auch das Atomgewicht des Silbersalzes kann man, wo das Material zureicht, zur grösseren Sicherheit nehmen. Das buttersaure Silberoxyd *hinterlässt nach dem Verbrennen* 55,38 % *metallisches Silber* = 59,35 % Silberoxyd.

§. 73.

5. Baldriansäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	58,82
		Wasserstoff .	9,81
		Sauerstoff . .	31,37
			100,00

Formel: $C_{10} H_9 O_3 + HO$.

Die Baldriansäure, welche ihren Namen daher erhalten hat, weil sie sich in der Baldrianwurzel (Valeriana off.) findet, ist ein Zersetzungsproduct der Fette durch oxydirende Agentien; aus thierischen stickstoffhaltigen Substanzen bildet sie sich durch Fäulniss und durch Zersetzung mit kaustischen Alkalien; das Leucin verwandelt sich ebenfalls durch Behandlung mit kaustischem Kali ebensowohl als auch durch Fäulniss in Ammoniak, Wasserstoff und Baldriansäure. Präformirt ist sie im Thierkörper, vielleicht mit Ausnahme des *Delphinenfetts*, nicht vorhanden. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass sie auch in letzterem nur der Fettgährung ihre Entstehung verdankt. Die gereinigte Baldriansäure stellt eine dünne, farblose ölige Flüssigkeit dar, von durchdringendem käseartigen Geruch*) und scharfem brennenden Geschmack. Auf Papier gebracht, bildet sie Oelflecken, welche in der Wärme vollständig verschwinden. Sie ist entzündlich (in concentrirtestem Zustande), in Weingeist und Aether in allen Verhältnissen löslich, in Wasser jedoch schwerer. Sie bedarf 30 Th. Wasser zur Auflösung. Sie siedet bei 175° C. und erstarrt noch nicht bei — 15°. Ihr spec. Gew. ist 0,96.

Die Verbindungen der Baldriansäure mit Alkalien sind auflöslich und nicht krystallisirbar, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden, dem Cholestearin oder der Borsäure ähnlichen Schüppchen, alle schmecken und riechen baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich ähnlich wie die Salze der vorhergehenden Säuren. Das *Kalisalz* gibt anfangs reine Baldriansäure aus, das *Kalksalz* gibt mit Kalkhydrat destillirt *Valeron*, während kohlensaurer Kalk zurückbleibt.

Der *baldriansaure Baryt*, krystallisirt in durchsichtigen Prismen, welche bei 20—25° C. verwittern, oder häufiger in cholestearinähnlichen Blättern, er ist leicht löslich in Wasser, aber schwer in Weingeist.

Das *baldriansaure Silberoxyd* erhält man, wenn mässig concentrirte Lösungen von baldriansaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd miteinander gemischt werden. Es krystallisirt in feinen silberglänzenden Blättchen und ist sehr schwer löslich.

Erwärmt man ein baldriansaures Salz mit *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Baldriansäure mit dem ihr eigenthümlichen stehenden Geruch.

Darstellung — ist in den Handbüchern der allgemeinen organischen Chemie nachzulesen.

Nachweis. Was von den vorhergehenden Säuren über die Nachweisung im Allgemeinen gesagt wurde, gilt auch von der Baldriansäure. Ist selbe mit den andern Säuren der Gruppe gemengt, so muss ihre Trennung bewerkstelligt werden. Von den Säuren

---

*) Im Käse ist diese Säure wirklich vorhanden, und derselbe verdankt ihr auch theilweise wenigstens seinen Geruch.

mit niederem Siedpunct ist sie eben durch den Siedpunct leicht zu scheiden. Auch von der Buttersäure kann sie *so ziemlich* vollständig sowohl durch ihren Siedpunct, als auch durch ihre viel geringere Löslichkeit in Wasser getrennt werden, immerhin sind aber die ersten Krystallisationen der Barytsalze gewöhnlich bei Gegenwart von *Buttersäure* etwas mit Buttersäure verunreinigt. Eine sehr gute Methode, um aus einem Gemenge von Buttersäure und Baldriansäure kleine Mengen der einen oder anderen Säure zu entdecken, ist folgende: Man sättigt einen Theil des Säuregemenges mit Kali, fügt zu diesem neutralisirten Theile die *übrige* Säure und destillirt. War die Baldriansäure im Gemenge vorwiegend, und betrug sie mehr als erforderlich war, um alles Alcali zu neutralisiren, so findet sich im Rückstand *reine Baldriansäure,* betrug sie weniger, so besteht das Destillat aus *reiner Buttersäure.* Durch partielle wiederholte Sättigung und Destillation gelingt nach und nach eine vollständige Scheidung. — Ist die Baldriansäure auf die eine oder die andere Weise isolirt, so müssen stets noch Atomgewichtsbestimmungen über ihre Reinheit entscheiden. Man nehme wo möglich das Aequivalent des Baryt- und des Silbersalzes. *Baldriansaurer Baryt verlangt* 45,16% *Baryt,* und *baldriansaures Silberoxyd* hinterlässt nach dem Verbrennen 51,67% metallisches Silber = 55,50% Silberoxyd.

§. 74.

6. Capronsäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff	. .	26,07
	Wasserstoff	. .	10,34
	Sauerstoff	. .	27,59
			100,00

Formel: $C_{12}H_{11}O_3 + HO$.

Die Capronsäure ist im Thierkörper bis nun mit Sicherheit nicht aufgefunden worden, sie ist jedoch ein Zersetzungsproduct der eiweissartigen Körper und der Oelsäure unter dem Einflusse der Gährung oder Fäulniss und oxydirender Agentien, auch hat man sie aus der Butter durch Verseifung derselben erhalten, in der *frischen* Butter aber ist sie fertig gebildet schwerlich vorhanden.

Wasserhelle ölige Flüssigkeit von eigenthümlichen Schweissgeruch und 0,922 spec. Gew., bei — 9° noch flüssig, bei 202° C. siedend, von brennendem Geschmack, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die Capronsäure bildet mit Basen Salze, welche der Säure ähnlich schmecken und riechen, meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Das *Barytsalz* krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln, ist wasserfrei und luftbeständig.

Darstellung. Am Reinsten und Schnellsten erhält man die Capronsäure durch Behandlung von Cyanamyl mit alcoholischer

Kalilösung, und Zersetzung des auf diese Weise gebildeten capronsauren Kali mittelst Schwefelsäure.

Nachweis. Kann sich bei dem Umstande, dass die Capronsäure wo sie gefunden wird, meist mit den andern Säuren der Gruppe gemengt vorfindet, nur auf ihre Trennung von diesen und auf die Analyse oder Aequivalentbestimmung ihres Barytsalzes gründen. Wie sie von den andern Säuren durch Krystallisation der Barytsalze getrennt wird, findet sich weiter unten angegeben. — *Der capronsaure Baryt verlangt* 41,53 % *Baryt.*

§. 75.

7. Caprylsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . . .	66,52
		Wasserstoff . . .	11,11
		Sauerstoff	22,37
			100,00

Formel: $C_{16}H_{15}O_3 + HO$.

In Bezug auf das Vorkommen der Caprylsäure gilt genau dasselbe, was bei der Capronsäure angegeben ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur weiche halbflüssige Masse, unter + 12° in Nadeln krystallisirend, bei 236° C. siedend, von schweissähnlichem Geruch, welcher beim Erwärmen stärker hervortritt.

100 Th. Wasser lösen nur 0,25 Th. der Säure auf, dagegen ist sie in Weingeist und Aether leicht löslich.

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich, wie die der vorhergehenden Säuren. Der *caprylsaure Baryt* krystallisirt aus der heissen Lösung beim Abdampfen in feinen fettglänzenden Schuppen, und beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in mohngrossen weissen luftbeständigen Körnern.

Darstellung und Nachweis fällt bei dieser Säure, wo es sich um letzteren handelt zusammen, und gründet sich auf die Reindarstellung des Barytsalzes, diese aber wieder auf den verschiedenen Löslichkeitsgrad der Barytsalze der flüchtigen Säuren dieser Gruppe. — Eine Aequivalentbestimmung des Barytsalzes und etwa des Silbersalzes, ist zum *sicheren* Nachweise der Caprylsäure unumgängliches Erforderniss. Der *caprylsaure Baryt verlangt* 36,20 % *Baryt*, und das *caprylsaure Silberoxyd* 46,21 % *Silberoxyd.*

§. 76.

8. Caprinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	69,00
		Wasserstoff . .	11,49
		Sauerstoff . . .	19,51
			100,00

Formel: $C_{20}H_{19}O_3 + HO$.

In Bezug auf das Vorkommen dieser Säure gilt ganz das bei der Capronsäure Gesagte.

Die Caprinsäure stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine feste weisse krystallinische Masse dar, welche bei + 27° schmilzt. Sie besitzt wie die vorige einen schwachen Schweiss- oder Bocksgeruch, ist in Wasser sehr schwer, 1000 Th. Wasser lösen 1 Th. Säure, in Weingeist leicht löslich. Aus ihren Lösungen kann sie nicht krystallisirt erhalten werden. Ihr Siedpunct liegt bei 267° C.

Die caprinsauren Salze sind die schwerstlöslichsten dieser Gruppe.

Der caprinsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, und beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in Schüppchen, welche dendritenartig zusammenhängen, er ist löslich in kochendem Wasser und Alcohol.

Das ätherische Oel der Ruta graveolens: $C_{20} H_{19} O$ kann als das Aldehyd der Caprinsäure angesehen werden, und wird durch oxydirende Agentien in der That in Caprinsäure umgewandelt.

Da die Caprinsäure auch häufig mit ihrem Aldehyde, wie z. B. im Leberthran vorkömmt, so kann man sie in diesen Fällen nach *R. Wagner* nachweisen, indem man das Gemenge mit *concentrirter Schwefelsäure* erhitzt, und dann mit *Kali* übersättigt, wo sich dann ein intensiver Geruch nach Rautenöl entwickeln wird.

Darstellung. Selbe gründet sich stets auf die Isolirung und Reindarstellung des caprinsauren Baryts und die Zerlegung desselben durch verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Nachweis. Es gilt hier ganz das bei der Caprylsäure Gesagte. Reindarstellung und Atomgewichtsbestimmung des Barytsalzes sind unumgänglich nothwendig zur Beseitigung jedes Zweifels, doch kann unter Umständen auch die von *R. Wagner* angegebene sich auf die gleichzeitige Gegenwart des Aldehyds der Caprinsäure stützende Reaction Anwendung finden, und vorläufige Schlüsse erlauben. Der *caprinsaure Baryt verlangt* 31,94 % *Baryt.*

Zusammenstellung und Bemerkungen. Wir haben in den vorhergehenden Zeilen absichtlich nur jene Säuren etwas näher besprochen, die durch ihr häufiges Auftreten im Thierorganismus und seinen chemischen Derivaten für die zoochemische Analyse näheres Interesse darbieten.

Die zoochemische Analyse im engeren Sinne dürfte überhaupt schwerlich je Gelegenheit bieten, die vorstehenden Säuren, wo sie gemengt vorkommen, mit Sicherheit von einander zu scheiden und nachzuweisen, da hiezu bei weitem grössere Mengen von Material (viele Pfunde) erfordert werden, als bei zoochemischen Untersuchungen gewöhnlich zu Gebote stehen. In der Regel dürfte man genöthigt sein, sich damit zu begnügen, die Gegenwart von Säuren dieser Gruppe überhaupt zu constatiren, und vielleicht einige

der leichter scheidbaren mit Sicherheit durch Atomgewichtsbestimmungen nachzuweisen. Der *Weg* zu einer *vollständigen* Scheidung wäre aber folgender:

Das erste Destillat, in welchem alle flüchtigen Säuren vorhanden wären, sättige man mit Kali und destillire abermals mit Schwefelsäure. In der Vorlage wird sich eine ölige Schichte und eine wässrige Flüssigkeit befinden. Die *ölige Schichte*, welche sämmtliche schwerer lösliche Säuren *von der Baldriansäure bis zu der Caprinsäure* enthält, wird mit der Pipette abgenommen, mit Barytwasser gesättigt, und der Verdunstung überlassen. Es krystallisiren die Barytsalze, und zwar in der Ordnung, wie folgt: 1. *Caprinsaurer Baryt:* feine microscopische fettglänzende Prismen, dem freien Auge wie feines Pulver erscheinend; 2. *Pelargonsaurer Baryt*, cholestearinähnliche Blättchen; 3. *Caprylsaurer Baryt:* ganz kleine feine Körner und Drusen; 4. *Oenanthylsaurer Baryt*: grosse perlmutterglänzende Blättchen; 5. *Capronsaurer Baryt*: kleine halbkugelige Drusen, aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend; 6. *Baldriansaurer Baryt:* grosse cholestearinähnliche Blätter. — Es versteht sich von selbst, dass die einzelnen Krystallisationen durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen, und Atomgewichtsbestimmungen davon zu nehmen wären, um die einzelnen Glieder der Gruppe zu ermitteln, und über das Fehlen oder Vorhandensein derselben Sicherheit zu erhalten.

Die *wässrige Lösung*, welche die leichter löslichen Säuren von der Buttersäure bis zur Ameisensäure enthalten könnte, sätttigt man mit kohlensaurem Natron, und dampft bis zur Syrupconsistenz ein. Es krystallisirt essigsaures Natron heraus, falls diese Säure zugegen; die abgegossene Mutterlauge wird neuerdings mit Schwefelsäure zerlegt, die aufschwimmende Oelschichte abgezogen und für sich destillirt. Was über 120°—140° übergeht, wird für sich aufgefangen, mit Ammoniak neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und bis zur völligen Lösung gekocht. War noch *Ameisensäure* vorhanden, so wird selbe unter *Schwärzung* zerstört. Man filtrirt und beim Erkalten schiesst *metacetonsaures Silberoxyd* an. Der Theil, welcher zwischen 141°—164° destillirt, muss, wenn sie vorhanden ist, die Buttersäure enthalten; er wird daher ebenfalls besonders aufgefangen, mit *Baryt* gesättigt und zur Krystallisation eingedampft. Es krystallisirt buttersaurer Baryt, der durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Die *Ameisensäure* kann an und für sich auch in einem Gemenge mit Leichtigkeit durch ihr Verhalten gegen Silber- und Quecksilbersalze erkannt werden. Einer von *Liebig* vorgeschlagenen Trennungsmethode der Butter- und Valeriansäure, auf wiederholte partielle Sättigung und Destillation des Säuregemenges beruhend, wurde bereits Erwähnung gethan.

B. Eigentliche Fettsäuren.

§. 77.

Ihrer Zusammensetzung nach schliessen sich die eigentlichen Fettsäuren ganz an die vorher abgehandelten an; ihre allgemeine Formel nämlich ist ebenfalls $(CH)_n + O_4$. Der Factor n ist jedoch höher, wie bei den flüchtigen Säuren, und im ersten Gliede der Gruppe = 22.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur meist fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier *nicht* verschwindende Fettflecken, und lassen sich meist nur im luftleeren Raume unzersetzt überdestilliren. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alcohol, woraus sie sich beim Erkalten krystallinisch ausscheiden und löslich in Aether. Röthen in alcoholischer Lösung Lakmus nur schwach. Sie lassen sich entzünden und brennen mit russender Flamme. Sie sind schmelzbar und zeigen einen constanten Schmelzpunct. Mit den Alkalien und alkalischen Erden, sowie mit den schweren Metalloxyden gehen sie Verbindungen ein, von welchen nur die mit Alkalien: die eigentlichen *Seifen*, in Wasser löslich sind.

Die hieher gehörigen Säuren, ziemlich zahlreich, finden sich im Pflanzen- und Thierreich theils frei, theils mit der hypothetischen stickstofffreien Halidbasis: *Lipyloxyd* (*Glyceryloxyd*) oder ähnlich constituirten organischen *Fettbasen* zu neutralen Körpern verbunden, welche man im gewöhnlichen Leben *Fette* nennt. Wir besprechen nur diejenigen, welche im Thierreiche vorkommen und hier die Grundlage der thierischen Fette bilden. Doch wollen wir hier ausdrücklich bemerken, dass gerade in neuester Zeit in Bezug auf die Constitution der thierischen Fette und insbesondere der fetten Säuren durch *Heintz* von den bisherigen Ansichten so sehr abweichende Angaben gemacht worden sind, dass eine Revision hier sehr wünschenswerth wäre. Wir fühlen uns ausser Stande, die Verantwortlichkeit für die Richtigkeit der durch *Heintz* erlangten Resultate zu übernehmen, ebenso wenig aber können wir dieselben a priori für unrichtig halten und ignoriren. Desshalb haben wir diejenigen fetten Säuren, die *Heintz* als Bestandtheile der thierischen Fette nachgewiesen haben will, und die früher als solche nicht angesehen waren, hier aufgenommen.

§. 78.

1. Cocinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	72,80
		Wasserstoff . .	12,14
		Sauerstoff . . .	15,06
			100,00

Formel: $C_{26} H_{25} O_3 + HO$.

Die Cocinsäure als ein Verseifungsproduct des Coccusnussöls bekannt, wäre nach *Heintz* unter den Verseifungsproducten des *Wallraths*.

Vollkommen geruchlose blendend weisse, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Masse, bei + 35° C. schmelzend, beim Erkalten zu einer porzellanartigen Masse erstarrend. Nur im Kohlensäuregasstrom unzersetzt destillirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alcohol und Aether, wenig in wasserhaltigem.

Von den cocinsauren Salzen ist die *cocinsaure Bittererde* in kaltem Alcohol leicht löslich. Das *cocinsaure Silberoxyd* erhält man durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von cocinsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd. *Es enthält* 36,13% *Silberoxyd.*

Cocinsaurer Baryt wird erhalten durch Vermischen der alcoholischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum oder essigsaurem Baryt.

Darstellung. Man erhält die Cocinsäure durch Verseifung des Coccusnussöls mit Kalilauge. *Heintz* erhielt sie durch fractionirte Fällung der alcoholischen Lösung der aus Wallrath durch Verseifung erhaltenen fetten Säuren mittelst Chlorbaryums oder essigsauren Baryts, als die am Schwersten und Letzten mit Baryt sich verbindende und abscheidende Säure.

Nachweis. Kann nur durch den Schmelzpunct und die Aequivalentbestimmung der cocinsauren Salze geliefert werden. *Cocinsäures Silberoxyd verlangt* 36,10% *Silberoxyd, cocinsaurer Baryt* 27,54% Baryt.

§. 79.

2. Myristinsäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff	. .	74,06
	Wasserstoff	. .	12,09
	Sauerstoff	. .	13,85
			100,00

Formel: $C_{28} H_{27} O_3 + HO$.

Die durch Verseifung der Muskatbutter zuerst erhaltene Myristinsäure ist neuerlich von *Heintz* unter den Verseifungsproducten des Wallraths und der Kuhbutter aufgefunden worden.

Schneeweisse krystallinische bei + 48—49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol und heissem Aether.

Die myristinsauren Salze sind mit Ausnahme der Alkalien in Wasser und Weingeist schwer- oder unlöslich.

Darstellung. Man erhält die Myristinsäure bei der Verseifung der Muskatbutter. *Heintz* fand sie bei der Verseifung der Kuhbutter in sehr geringer Menge.

Nachweis. Es gilt alles von der Cocinsäure Gesagte. *My-*

ristinsaures Silberoxyd verlangt 34,32 % *Silberoxyd*, *myristinsaurer Baryt* 25,62 % *Baryt.* Nach *Heintz* schmilzt die Säure bei 44,5°.

§. 80.

3. Palmitinsäure.

Zusammensetsung. In 100 Th.

Kohlenstoff	. .	75,00
Wasserstoff	. .	12,50
Sauerstoff	. . .	12,50
		100,00

Formel: $C_{32} H_{31} O_3 + HO$.

Die Palmitinsäure, früher im Palmöl des Handels und im japanischen Wachs an Lipyloxyd gebunden nachgewiesen, findet sich nach *Heintz* im Menschenfett, Hammeltalg, der Kuhbutter und im Wallrath.

Krystallisirt in schönen weissen büschelförmig vereinigten Nadeln, schmilzt genau bei + 62° C., erstarrt beim Erkalten nicht in Nadeln, sondern in der Form zusammengehäufter krystallinischer Schuppen. Ihre Salze gleichen denen der anderen Fettsäuren.

Darstellung. In Bezug auf die Darstellung der Palmitinsäure aus Palmöl und japanischem Wachs sind die Handbücher der organischen Chemie nachzusehen. *Heintz* erhielt sie durch fractionirte Fällung der alcoholischen Lösung der Fettsäuren aus Menschenfett, Hammeltalg und Wallrath mit essigsaurem Baryt. Wird nämlich zur Lösung der Fettsäuren nur so viel essigsaurer Baryt gesetzt, dass nur ein Theil der Säuren gebunden und in der Form der Barytsalze ausgeschieden wird, so findet sich im Niederschlage Stearinsäure und Margarinsäure, im Filtrate aber der grösste Theil der Palmitinsäure, die erst durch die letzten Portionen des weiter zugesetzten Barytsalzes präcipitirt wird.

Nachweis. Es gilt Alles bei den vorigen Säuren Gesagte. *Palmitinsaures Silberoxyd verlangt* 31,96 % *Silberoxyd.*

§. 81.

4. Cetylsäure, Aethalsäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff	. .	75,00
Wasserstoff	. .	12,50
Sauerstoff	. . .	12,50
		100,000

Formel: $C_{32} H_{31} O_3 + HO$.

Diese Säure wäre sonach der Palmitinsäure isomer.

Bis jetzt ist die Cetylsäure nur in *einem* thierischen Fette, im Wallrath gefunden worden. Nach *Heintz* aber gäbe es eine reine Cetylsäure gar nicht, und es wäre im Wallrath neben andern Säuren dieser Gruppe die Cetinsäure: $C_{30} H_{29} O_3 + HO$ enthalten. Weitere Untersuchungen können erst entscheiden, inwieferne die Ansicht von Heintz gegenüber sorgfältigen Untersuchungen von *Dumas* und *Smith* begründet ist.

Die Aethal- oder Cetylsäure bildet eine farb- und geruchlose aus farblosen glänzenden Nadeln bestehende Masse, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alcohol und Aether, und *lässt sich ohne Zersetzung destilliren*, in welchem Verhalten namentlich sie mit der Buttersäuregruppe übereinkömmt. Die Aethalsäure schmilzt bei 57° C. und erstarrt bei 55°.

Ihre Verbindungen mit Alkalien sind leicht löslich, und krystallisiren in weissen perlmutterglänzenden Blättern.

Darstellung. Wallrath, in welchem die Säure an Cetyloxyd gebunden vorkömmt, wird mit Aetzkali verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt und das dadurch entstandene Gemenge von Aethal und Aethalsäure mit Kalkmilch digerirt. Die Masse zur Trockne gebracht und mit Alcohol ausgezogen, gibt an diesen Aethal ab, während äthalsaurer Kalk zurückbleibt. Derselbe wird mit Salzsäure zerlegt, und die ausgeschiedene Aethalsäure durch Auflösen in Aether und Umkrystallisiren gereinigt.

Nachweis. Durch ihre Krystallisirbarkeit unterscheidet sie sich von den flüchtigen ölartigen Säuren, durch ihre Destillirbarkeit ohne Zersetzung von den folgenden Fettsäuren. Da die Aethalsäure im Thierreich bis nun nur im Wallrath gefunden wurde, so ist durch dieses ihr Vorkommen gewissermassen ihre Erkennung schon bedingt. Fände sie sich übrigens da, wo man sie nicht vermuthen könnte, so ist nach ihrer Reindarstellung zur vollkommenen Sicherheit wo möglich eine Atomgewichtsbestimmung auszuführen, wozu sich am Besten das Silbersalz eignet.

Das *cetylsaure Silberoxyd verlangt* 31,79 % *Silberoxyd.*

§. 82.

5. Margarinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	75,55
		Wasserstoff . .	12,59
		Sauerstoff . . .	11,86
			100,00

Formel: $C_{34}H_{33}O_3 + HO$.

Die Margarinsäure ist der vorwiegende Bestandtheil aller thierischen Fette, namentlich auch des Menschenfettes. sie findet sich jedoch auch in den Fetten des Pflanzenreichs. Nach *Heintz* gäbe es keine reine Margarinsäure, sondern dieselbe wäre ein Gemenge von viel Palmitinsäure mit etwas Stearinsäure.

Aus heissem Alcohol krystallisirt, stellt die Margarinsäure perlmutterglänzende weisse Gruppen feiner Nadeln dar, die unter dem Microscop in grasartigen Büscheln und zusammengelagerten schwertförmigen Blättern (*Lehmann, J. Vogel*), oder in sternförmigen Gruppen erscheinen.

Funke's Atl. Taf. XI. Fig. 5.

Robin et Verdeil Taf. XXXVIII. Fig. 1 u. 2.

Die Margarinsäure ist in Wasser, sowie alle eigentlichen Fettsäuren, unlöslich, von kochendem Weingeist aber wird sie in allen Verhältnissen aufgenommen; während des Erkaltens krystallisirt sie wieder heraus. In heissem Aether ist sie leicht, schwieriger in kaltem löslich. Der Schmelzpunct liegt bei 56° C. Stärker erhitzt und mit einem brennenden Körper berührt, entzündet sie sich und brennt wie Wachs.

Die Margarinsäure reagirt in der alcoholischen Lösung deutlich sauer, und treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Sie lässt sich im Vacuo selbst, nur zum Theil unzersetzt destilliren, und an der Luft mit Kalkhydrat destillirt verwandelt sie sich grösstentheils in *Margaron*, eine perlmutterglänzende feste krystallinische Masse, in eine flüssige noch nicht näher studirte Verbindung, und in Kohlensäure.

Wird die Margarinsäure anhaltend mit *Salpetersäure* gekocht, so wird sie nach einigen Tagen vollkommen, unter Bildung von *Korksäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure* und *Wasser* zersetzt.

Die Margarinsäure verbindet sich mit Basen zu neutralen, sauren und basischen Salzen. Die neutralen Alkaliverbindungen zerfallen durch Zusatz von viel Wasser in saure Salze. Nur die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser löslich.

Darstellung. Menschen- oder Schweinefett wird mit Kali verseift, die Seife durch Schwefelsäure zerlegt, und das sich ausscheidende Gemenge von Margarinsäure, Oleinsäure und wenig Stearinsäure mit Wasser gewaschen. Die Masse wird nun zwischen Papier durch Pressen vom grössten Theil der Oelsäure befreit. Hierauf werden die festen Säuren in Alcohol umkrystallisirt. Die zuerst anschiessenden Krystalle sind Stearinsäure und werden entfernt, die darauf folgenden: Margarinsäure mit etwas Oelsäure verunreinigt. Man bindet, um letztere zu trennen, die Säuren an Kali oder Natron, fällt mit essigsaurem Bleioxyd, und kocht den Niederschlag: ein Gemenge von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd, mit Aether. Das ölsaure Bleioxyd löst sich auf, das margarinsaure bleibt ungelöt, und wird durch Umwandlung in margarinsaures Alkali durch kohlensaures Kali, und Zersetzung durch eine stärkere Säure zerlegt.

Nachweis. Aus den mitgetheilten Eigenschaften der Margarinsäure und ihrer Darstellung wird zur Genüge erhellen, dass ihre Erkennung, wo sie isolirt vorkömmt, nur durch eine genaue vergleichende Prüfung ihrer Eigenschaften, namentlich ihres Schmelzpunctes, ihres Aequivalents und ihrer Zersetzungsproducte erreicht werden kann; kömmt sie aber, wie diess meist der Fall ist, mit Stearinsäure, Oelsäure und andern Verbindungen gemengt vor, so muss mit ihrer Isolirung begonnen werden, die durch das bei der Darstellung angegebene Verfahren zwar erreicht wird, aber nur wenn beträchtliche Mengen von Material zu Gebote stehen. Ist diess nicht der Fall, so kann die microscopische Analyse einigen

Aufschluss geben, vorausgesetzt, dass man sich von der Gegenwart eigentlicher Fettsäuren überhaupt bereits überzeugt hat. Die Form, in welcher die Margarinsäurekrystallisationen unter dem Microscop erscheinen, ist oben angegeben.

Der margarinsaure Baryt verlangt 22,58 % Baryt; das margarinsaure Silberoxyd 30,61 Silberoxyd.

§. 83.

6. Stearinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	76,06
		Wasserstoff . .	12,68
		Sauerstoff . . .	11,26
			100,00

Formel: $C_{36} H_{35} O_3 + HO$ (*Heintz*).

Nach den früheren Untersuchungen wäre die Formel der Stearinsäure $C_{68} H_{66} O_5 + 2\, HO$.

Die Stearinsäure, auch *Talgsäure* genannt, ist im Thierreich fast ausschliesslich vorhanden (nur in der Cacaobutter kömmt sie noch vor), in grösster Menge jedoch im Hammelstalg, dessen vorwiegenden Bestandtheil sie ausmacht. Ausserdem ist sie in den meisten übrigen thierischen Fetten gefunden worden, immer jedoch in geringerer Menge.

Die Stearinsäure krystallisirt aus heissem Alcohol in glänzend weissen Schuppen oder Blättchen, die sich unter dem Microscop als sehr langgezogene rautenförmige Blätter zeigen, deren stumpfe Winkel aber so abgerundet sind, wie bei den microscopischen wetzsteinartigen Harnsäurekrystallen, nur sind diese Krystalle viel länger und haben einen viel geringeren Querdurchmesser wie die ähnlichen Krystalle der Harnsäure. Oft finden sich viele solcher Krystalle unter spitzen Winkeln zu Drusen vereinigt.

Robin et Verdeil Atl. Pl. XXXIX. Fig. 1 u. 2.

Die Stearinsäure schmilzt nach *Heintz* genau bei 69°,2, nach früheren Untersuchungen zwischen 70° — 75°, und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. In Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse kommt sie im Allgemeinen mit der Margarinsäure überein; nur ist sie in wasserhaltigem Alcohol etwas schwerer löslich, und krystallisirt daher zus Gemengen zuerst.

Wird die Stearinsäure über ihren Schmelzpunct an der Luft erhitzt, so wird sie in *Margarinsäure, Margaron, Wasser* und einen *öligen Kohlenwasserstoff* zerlegt. Mit *Salpetersäure* oder *Chromsäure* bei gelinder Wärme behandelt, verwandelt sie sich vollkommen in Margarinsäure. Die stearinsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen wie die entsprechenden margarinsauren Salze.

Darstellung — ist namentlich aus Thierfetten wegen der Mengung mit Margarinsäure etc. schwierig. Die Trennung der Margarinsäure von der Stearinsäure ist schon bei der Darstellung der

Margarinsäure angedeutet; am Besten gelingt sie, indem man die Kalisalze beider Säuren bereitet, und das Gemenge dieser Salze wiederholt mit Weingeist von 0,82 behandelt; dieser löst nach und nach alles margarinsaure Kali, worauf das stearinsaure Kali mit Salzsäure zersetzt wird. Die ausgeschiedene Säure muss so lange durch Umkrystallisiren gereinigt werden, bis ihr Schmelzpunct genau bei 70′ liegt.

Heintz erhielt die Stearinsäure, indem er die ausgeschiedenen fetten Säuren des Hammeltalgs in Alcohol löste und mit essigsaurem Baryt der fractionirten Fällung unterwarf. Die drei ersten Säureportionen, durch partielle Fällung abermals weiter zerlegt, lieferten die durch Umkrystallisiren aus Alcohol weiter gereinigte Stearinsäure an Baryt gebunden, welches Salz auf bekannte Weise zerlegt wurde.

Nachweis. Gründet sich auf Schmelzpunct und Aequivalentbestimmung der isolirten Säure. *Der stearinsaure Baryt verlangt* 21,76 % Baryt, das *stearinsaure Silberoxyd hinterlässt nach dem Verbrennen* 27,62 % *metallisches Silber.*

C. Oelige Fettsäuren.

§. 84.

Von diesen gehört nur die Oelsäure in das Gebiet der zoochemischen Analyse. Die allgemeine Formel der hieher gehörigen Säuren ist $C_n\ H_n — O_3\ O_3\ H_n\ — 3\ O_3 + HO$, und es würden *Städeler's Damolsäure* und *Damalursäure* ihrer Zusammensetzung nach hieher gezählt werden müssen, würden sich diese Säuren nicht wesentlich von der Oelsäure durch ihre Flüchtigkeit unterscheiden. Die im Thran von Balaena rostrata aufgefundene *Döglingsäure* ist noch nicht genügend studirt.

§. 85.

Oelsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	76,59
		Wasserstoff .	12,06
		Sauerstoff . .	11,35
			100,00

Formel: $C_{36}\,H_{33}\,O_3 + HO$.

Die Oelsäure findet sich vorzugsweise in den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten des Thier- und Pflanzenreichs, in geringerer Menge aber in fast allen Thierfetten, unter andern in dem Fett des Blutes, der Galle, und anderer thierischer Flüssigkeiten.

Rein dargestellt und über + 14° C. ist die Oelsäure eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von öliger Consistenz, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wenn sie der Luft noch nicht ausgesetzt war. Hatte die Luft hingegen darauf

bereits eingewirkt, so ist sie gelb, ranzig riechend und schmeckend, und röthet Lakmuspapier. Bei + 4° C. bildet sie eine weisse feste krystallinische Masse, und aus Alcohol krystallisirt sie bei starkem Abkühlen in langen Nadeln. In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alcohol und Aether leicht löslich.

Bei der trocknen Destillation der Oelsäure bilden sich aus der Oelsäure: Capronsäure, Caprylsäure, verschiedene Kohlenwasserstoffe und *Brenzölsäure* oder *Fettsäure.*

Die *Brenzölsäure*, auch nicht sehr passend Fettsäure genannt, ist eine der Benzoësäure sehr ähnliche stickstofffreie und nach der Formel $C_{10} H_8 O_3 + HO$ zusammengesetzte Säure, welche nur bei der Destillation der Oelsäure und *zwar ausschliesslich aus dieser* erhalten werden kann, so dass man aus der Bildung von Fettsäure bei der Destillation eines Fettes die Gegenwart der Oelsäure darin mit Sicherheit erschliessen kann. Sie stellt weisse perlmutterglänzende, nadelförmige Krystalle dar, die *unter dem Microscop* gewöhnlich drusenförmig gruppirt, oder als grosse, von einem Centrum ausgehende und sich in verschiedenen Winkeln durchschneidende Blätter erscheinen, die am Ende spitz zulaufen, ohne einen messbaren Abstumpfungswinkel zu bilden. *Funke* Atl. Taf. I. Fig. 5. Sie schmilzt bei 127° und ist unzersetzt destillirbar. Sie ist löslich in heissem Wasser unter allen Bedingungen und Verhältnissen in Alcohol und Aether. Durch anhaltendes Kochen mit *Salpetersäure* (6—8 Tage) wird sie in *Brenzweinsäure* verwandelt.

Wird *Oelsäure* mit *salpetriger* Säure behandelt, so erstarrt die ganze Masse zu einer leicht krystallisirbaren, mit der Oelsäure isomeren, bei 45° schmelzenden Säure: *Elaidinsäure.* Eine kleine Menge von salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Menge von Oelsäure in Elaidinsäure zu verwandeln.

Mit *rauchender Salpetersäure* erwärmt und destillirt liefert die Oelsäure sämmtliche flüchtige ölartige Säuren von der Formel $(C H)_n O_4$.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure liefert die Oelsäure Korksäure und ähnlich constituirte Säuren.

Die Verbindungen der Oelsäure mit Basen sind weich, schmierig, nicht krystallisirbar, und eignen sich daher besonders zu Schmierseifen und weichen Pflastern. Das neutrale ölsaure Bleioxyd jedoch ist ein weisses Pulver, welches bei 80° C. schmilzt und *sich durch seine Löslichkeit in kochendem Aether von den Bleisalzen aller festen Fettsäuren unterscheidet.*

Darstellung. Sie gründet sich auf die Darstellung des ölsauren Bleioxyds, Trennung desselben von margarin- und stearinsaurem Bleioxyd durch Behandlung mit kochendem Aether, Zerlegung des Bleisalzes und mehrere sehr umständliche Reinigungsmethoden der ausgeschiedenen Säure, bei möglichst vollständigem Abschluss der Luft und einer + 10° C. nicht übersteigenden Temperatur.

Nachweis — beruht auf der Isolirung von den festen Fett-

säuren, von denen sie sich genügend durch ihre Consistenz, durch die Löslichkeit ihres Bleisalzes in kochendem Aether, durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure und durch die Producte der trocknen Destillation unterscheidet. Keine der übrigen Fettsäuren gibt bei der trocknen Destillation Brenzölsäure, doch ist hiebei zu bemerken, *dass durch den Einfluss der Luft veränderte Oelsäure* häufig häufig nur sehr wenig *Fett- oder Brenzölsäure* liefert.

Zusammenstellung und Bemerkungen über die eigentlichen Fettsäuren.

Die eigentlichen Fettsäuren haben mit Ausnahme der Oelsäure dieselbe allgemeine Formel wie die flüchtigen Fettsäuren, doch beträgt die Anzahl der C äquivalente beim ersten Gliede der Reihe 22, und schliesst sich dieses daher unmittelbar an die Caprinsäure an. Sowie bei den flüchtigen Fettsäuren der Siedpunct mit der Anzahl der C äquivalente steigt, so steigt im Allgemeinen bei den eigentlichen Fettsäuren mit dem Kohlenstoffgehalte der Schmelzpunct. Vor den Untersuchungen von *Heintz* hatte man als Bestandtheile der thierischen Fette nur Margarinsäure, Stearinsäure und Oelsäure nachgewiesen. Nach den Untersuchungen von *Heintz* aber scheint es, als wenn bei den eigentlichen Fettsäuren ähnliche Verhältnisse stattfänden, wie bei den flüchtigen Fettsäuren; es scheint nämlich, dass auch hier immer mehrere Glieder der Gruppe nebeneinander vorkommen. Würde es sich darum handeln, eine Scheidung mehrer solcher miteinander vorkommenden Säuren vorzunehmen, so würde die Scheidung der Oelsäure von den andern wohl so ziemlich leicht gelingen, allein die Scheidung der übrigen wäre viel schwieriger, weil die Schmelzpuncte, welche man analog den Siedpuncten zur Scheidung zu benützen geneigt sein könnte, einander viel zu nahe liegen, um eine vollständige Scheidung zu gestatten. Die Schmelzpuncte von Margarinsäure und Stearinsäure z. B. liegen einander sehr nahe, und gerade diese beiden Säuren kommen beinahe stets zusammen vor. Um für die quantitativen Verhältnisse eines Gemenges von Margarinsäure und Stearinsäure einen Massstab zu erhalten, hat *Gottlieb* die Schmelzpuncte verschiedener Gemenge dieser Säuren bestimmt.

	Stearinsäure.		Margarinsäure.	Schmelzpunct.
1)	30 Theile	auf	10 Theile	65°, 5
2)	25 „	„	10 „	65°
3)	20 „	„	10 „	64°
4)	15 „	„	10 „	61°
5)	10 „	„	10 „	58°
6)	10 „	„	15 „	57°
7)	10 „	„	20 „	56°, 5
8)	10 „	„	25 „	56°, 3
9)	10 „	„	30 „	56°

Neuester Zeit hat *Heintz* eine neue Scheidungsmethode der fetten Säuren vorgeschlagen, welche sich auf das bekannte Princip

der fractionirten Fällung gründet. Die fractionirte Fällung besteht darin, Verbindungen, welche ein sehr ähnliches chemisches Verhalten zeigen, mit einer kleineren Menge eines Reagens, als zu ihrer vollständigen Fällung oder Bindung erforderlich ist, zu versetzen, wo dann selbst kleine Unterschiede in der Verwandtschaft jener Substanzen zu dem Lösungsmittel oder einem in dem Reagens enthaltenen Körper sich geltend machen, und eine jener Substanzen vorzugsweise gefällt oder gebunden wird. (Trennung von Chlor und Brom etc.)

Zur Trennung der fetten Säuren löst *Heintz* das Gemenge derselben in so viel Alcohol, dass sich selbst bei 0° nichts ausscheidet und setzt zu der siedenden alcoholischen Lösung so viel von einer siedenden alcoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia oder essigsaurem Baryt, dass etwa nur die Hälfte der Säuren gebunden werden kann, ein etwa schon in der Siedhitze entstehender Niederschlag wird durch einige Tropfen Essigsäure aufgelöst, und nun erkalten gelassen. Es scheidet sich nun ein Theil der gebildeten Salze ab, dieser wird abfiltrirt, ausgepresst, und nun die Säuren aus dem Niederschlage sowohl, als aus dem Filtrat auf bekannte Weise abgeschiedan und untersucht. Sind ihre Eigenschaften verschieden, so wird jede der beiden Säureportionen wieder in derselben Weise behandelt, bis man Säuren erhält, die bei eben solcher partieller Fällung nicht mehr Säuren von ungleichen Eigenschaften ergeben.

Am Leichtesten lässt sich die Oelsäure durch ihr Verhalten bei der trocknen Destillation erkennen, indem sie dabei *Brenzölsäure* gibt, was ihr allein eigenthümlich ist. Getrennt wird sie von den übrigen Fettsäuren durch die Darstellung der Bleisalze und Behandlung derselben mit kochendem Aether, welcher das ölsaure Bleioxyd allein auflöst.

§. 86.

Neutrale Verbindungen der fetten Säuren mit organischen Halidbasen.

Fette.

Jene Substanzen, welche man gewöhnlich *Fette* zu nennen pflegt, und die im Pflanzen- und Thierreich ungemein verbreitet sind, können betrachtet werden als neutrale Verbindungen der fetten Säuren mit bis nun noch nicht isolirten stickstofffreien Basen, die, wie diess auch beim *Aethyloxyd* der Fall ist, sowie sie durch stärkere Basen aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, Wasser aufnehmen, und ihre basischen Eigenschaften einbüssen. Jener indifferente Körper, welcher aus der Fettbasis durch Wasseraufnahme bei der Verseifung der Fette mit Alkalien entsteht, wird *Glycerin* oder *Oelsüss* genannt und stellt eine farblose oder schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit von süssem Geschmack dar, welche in Wasser und Alcohol löslich, in Aether aber unlöslich ist.

Seine Formel ist $C_6 H_7 O_5 + HO$. Die hypothetische in den Fetten enthaltene organische Basis aber, die bei ihrem Freiwerden mit Wasser Glycerin bildet, und namentlich in allen Thierfetten, mit Ausnahme des Wallraths, angenommen wird, nennt man *Glyceryloxyd*, oder auch wohl *Lipyloxyd*, und gibt ihr die Formel $C_3 H_2 O$. Die Umwandlung des Lipyloxyds in Glycerin würde also nach folgendem Schema geschehen: $C_6 H_4 O_2 = 2$ Aequ. Lipyloxyd nehmen 4 Aequ. HO auf und geben $C_6 H_7 O_5 + HO = 1$ Aequ. Glycerin. Nach der angedeuteten Theorie sind sonach die Fette Lipyloxydsalze der fetten Säuren.

Im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und mit Ausnahme des Harns in allen thierischen Flüssigkeiten.

Die meisten Thierfette sind bei gewöhnlicher Temperatur weich und schmierig, einige besitzen einen höheren Grad von Consistenz, andere dagegen sind wieder flüssig.

Die allen Fetten, mit Ausnahme des Wallraths gemeinsamen Eigenschaften sind folgende: Farblos oder gelblich, geschmack- und geruchlos (im ganz frischen Zustande), schwimmen auf Wasser, machen Papier und Leinen durchscheinend (Fettflecke), schmelzen unter dem Siedpunct des Wassers, erstarren bei starkem Abkühlen namentlich aus alcoholischen Lösungen zu weissen perlmutterglänzenden Schuppen oder Blättchen, sind unlöslich in Wasser, meist löslich in siedendem Alcohol, woraus sie sich beim Erkalten wieder ausscheiden, *in Aether und flüchtigen Oelen sind sie sämmtlich leicht löslich.* Durch den Einfluss der Luft werden sie unter Entwicklung flüchtiger Säuren zersetzt (Ranzigwerden). Bei Sauerstoffzutritt erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen mit leuchtender Flamme.

Werden die eigentlichen Fette mit den Hydraten der Alkalien und Wasser anhaltend gekocht, so werden sie *verseift*, d. h. es bilden sich in Wasser lösliche Verbindungen der Säuren mit dem angewandten Alkali, und Oelsüss wird abgeschieden. Mit schweren Metalloxyden in gleicher Weise behandelt, geben sie *Pflaster*.

Alle Lipyloxydhaltigen Fette sind ferner daran zu erkennen, dass sie bei starker Erhitzung einen sehr eigenthümlichen, höchst stechenden, die Schleimhäute der Nase und der Augen furchtbar reizenden Geruch ausstossen, welcher seinen Grund in der Bildung einer sehr flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung: des *Acroleins* hat. Das Acrolein ist ein Zersetzungsproduct der *Fettbasis*, und nicht der fetten Säuren.

Die *natürlich* vorkommenden Fette sind gewöhnlich *Gemenge* von fettsauren Lipyloxydsalzen. So ist das Menschen-Zellgewebsfett nach *Heintz* ein Gemenge von stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Lipyloxyd, nach der älteren Ansicht ein Gemenge von margarinsaurem und ölsauren Lipyoxyd, das Fett der grasfressenden Thiere dagegen, der sogenannte Talg, ein Gemenge von Li-

pyloxydsalzen, in welchem das stearinsaure Lipyloxyd bei Weitem vorwiegt, — das Butterfett enthält myristinsaures, palmitinsaures, stearinsaures, buttersaures, capronsaures, caprylsaures und caprinsaures Lipyloxyd u. s. f.

Die gewöhnlichsten Lipyloxydverbindungen sind folgende:

Stearinsaures Lipyloxyd, Stearin. Rein dargestellt eine weisse Masse. Aus der heissen alcoholischen Lösung beim Erkalten in glänzenden Schuppen krystallisirend, unter dem Microscop viereckige Tafeln, die fast quadratischen gleichen, allein rhombisch, und zwar mit den Winkeln = 90° 5′ sind; seltener sind kurze rhombische Prismen, deren Flächenneigungen = 67° 40′ und 52° 40′. Zuweilen scheidet es sich in warzigen Massen aus der alcoholischen Lösung aus. Schmilzt bei 62° C.

Margarinsaures Lipyloxyd, Margarin. Weiss, festweich, aus heissem Alcohol beim Erkalten als ein lockeres weisses Pulver oder in Schuppen krystallisirend; unter dem Microscop sehr feine Nadeln, die meist so gruppirt sind, dass sie von einem Punct als Kern ausgehen und feine wirbelförmig gewundene haarförmige Fäden darstellen. (*Funke:* Atl. Taf. XI. Fig. 5. *Robin et Verdeil* Pl. XLV. Fig. 5. I. K. L.) Schmilzt bei 48° C.

Oelsaures Lipyloxyd, Olein. Farbloses Oel, bei — 4° noch flüssig, wird an der Luft ranzig und dunkelt nach.

Cetylsaures Cetyloxyd, Cetin. Im Wallrath, einem festen in den Höhlen der Schädelknochen mehrerer Cetaceen vorkommenden Fette, als Hauptbestandtheil enthalten. Krystallisirt aus Alcohol in perlmutterglänzenden, weissen, geruch- und geschmacklosen Blättchen, schmilzt bei 49° C.

Dieser Körper ist eine Verbindung der dem Wallrath eigenthümlichen Fettsäure, der Aethal- oder Cetylsäure mit einer hypothetischen, dem Wallrath ebenfalls eigenthümlichen Fettbasis, dem *Cetyloxyd,* welches für sich noch nicht dargestellt ist, indem es, wie das Lipyloxyd, sowie es aus der Verbindung austritt, Wasser aufnimmt. In der That erhält man bei der Verseifung des Wallrathfettes das *Cetyloxydhydrat* ($C_{32} H_{33} O + HO$), einen geruch- und geschmacklosen, weissen, krystallisirten Körper, das Analogon des Glycerins.

Nach *Heintz* dagegen hatte der Wallrath eine noch viel complexere Zusammensetzung. Die Cetylsäure wäre keine reine Substanz, sondern es würden durch Verseifung aus dem Wallrath mehrere fette Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Cetinsare ($C_{30} H_{29} O_3 + HO$), Myristinsäure und Cocinsäure gebildet, neben dem Cetyloxydhydrat oder Aethal würde ferner noch ein zweiter ähnlicher Körper: Stethal $C_{36} H_{38} O_2$ während der Verseifung gebildet.

Ueber die Nachweisung des Fetts im Allgemeinen.

Wo das Fett, wie diess an gewissen Körpertheilen und Organen der Fall ist, in grösserer Menge vorkömmt, ist dasselbe durch seine äusseren allgemein bekannten Charactere selbst für

den Laien leicht erkennbar, und es bedarf zu seiner Ermittelung nicht der Beihülfe der Zoochemie. Anders gestaltet sich aber die Sache, wo es sich um die Nachweisung geringer Mengen fetter Materien in Thiersubstanzen und vorzugsweise in thierischen Flüssigkeiten handelt.

Hier kann nur das Microscop und die chemische Analyse Aufschluss geben. Ist in irgend einer Substanz *freies*, d. h. nicht verseiftes Fett vorhanden, so lässt sich dasselbe stets durch das Microscop erkennen. Unter dem Microscop erscheint es nämlich in Gestalt von Fetttropfen, Fettbläschen oder Fettkügelchen, und endlich als Fettzelle, d. h. in eigenthümliche Zellen eingeschlossenes Fett. Die *Fetttropfen* sind platt, besitzen ein sehr grosses Lichtbrechungsvermögen, dunkle und zugleich ziemlich unregelmässige Contouren; die *Fettbläschen* dagegen sind vollkommen sphärisch und nicht auseinanderfliessend; die *Fettzellen* sind rund oder rundlich, vollkommen glatt, zuweilen durch gegenseitigen Druck polyedrisch, besitzen eine ebene, glänzende, stark lichtbrechende Oberfläche, bei durchfallendem Lichte scharfe dunkle Contouren und bei auffallendem Lichte silberglänzende Ränder und weissliche Mitte. Werden Fettzellen durch Druck von ihrem Inhalte zum Theil befreit, so wird ihre Oberfläche mehr oder weniger runzlig. Dadurch lassen sich auch Fetttropfen von Fettzellen unterscheiden.

Gute Abbildungen von Fetttropfen und Fettbläschen finden sich in *Robin et Verdeil's* Atl. Pl. XLV. Fig. 2—5. und *Funke's* Atl. Taf. VII. Fig. 3. u. 4.

Das elainärmere consistentere Fett erscheint zuweilen auch in knolligen, wurstförmigen, nur schwach durchscheinenden, immer aber das Licht stark brechenden Klumpen. Ist man hier im Zweifel, ob man wirklich Fett vor sich hat, so behandle man das Object mit Aether, welcher diese Massen auflösen wird, wenn sie aus Fett bestanden. Auf chemischem Wege kann man das Fett dadurch nachweisen, dass man die fragliche Substanz zur Trockne bringt, wo möglich pulvert und mit Aether erschöpft, welcher nach und nach alles Fett auflöst. Den ätherischen Auszug verdunste man, und prüfe den Rückstand in Bezug auf die Producte der trockenen Destillation (*Fettsäure*, *Acrolein*), auf Schmelzbarkeit etc. Einen Theil kann man wieder in Aether lösen, auf einem Objectgläschen einen Tropfen der Lösung verdunsten lassen, und unter dem Microscop untersuchen. Der Rückstand wird entweder die characteristischen Krystallformen des Margarins und Stearins etc., oder häufiger einfache Fetttropfen erkennen lassen. Ist die Frage zu entscheiden, ob irgend eine Substanz Lipyloxydsalze, d. h. *eigentliche Fette*, oder *freie Fettsäuren* enthält, so verfahre man folgendermassen:

Man ziehe die Substanz mit kochendem Alcohol aus, verdunste den Auszug, nehme den Rückstand in Aether auf, verdunste

auch den ätherischen Auszug, behandle den Rückstand wiederholt mit Wasser, um alle in diesem Menstruum lösliche Substanzen zu entfernen, und nehme den Rückstand in heissem Alcohol auf. Die alcoholische Lösung versetze man mit einer alcoholischen Auflösung von *essigsaurem Bleioxyd;* wird dadurch ein Niederschlag erzeugt, so sind freie Fettsäuren vorhanden, bleibt die Flüssigkeit aber klar, so hat man es nur mit Lipyloxydsalzen oder eigentlichen Fetten zu thun.

Es wurde bereits erwähnt, dass die natürlich vorkommenden Fette gewöhnlich Gemenge mehrerer Fettarten sind. Eine Trennung derselben kann aber nur dann gelingen, wenn man mit grossen Mengen von Material versehen ist. Die Grundzüge des Verfahrens zur Trennung sind folgende: Man löse die Fette in siedendem Alcohol auf und lasse erkalten. Es wird alles Stearin und der grösste Theil des Margarins herauskrystallisiren; im Alcohol bleibt das Olein aufgelöst. Oder man presst das Fett stark und wiederholt zwischen Fliesspapier, wodurch der grösste Theil des Oleins entfernt wird, und trennt das rückständige Margarin und Stearin durch Krystallisation aus Alcohol. Vollständige Trennung erzielt man jedoch bei den Fetten nur schwierig. Bei dem gegenwärtigen Standpunct hat übrigens die Trennung der einzelnen Fette für die zoochemische Analyse im engeren Sinne eine untergeordnete Bedeutung. Auf welche Weise die *Fettsäuren* von einander getrennt werden, ist bereits oben angegeben.

§. 87.

Anhang zu den Fetten und Fettsäuren.

Im Gehirn sind ausser Oelsäure, Margarinsäure und Cholestearin nach *Fremy* zwei Natronseifen von eigenthümlichen Fettsäuren: *Cerebrinsäure* und *Oleophosphorsäure,* enthalten.

Die *Cerebrinsäure* besteht in 100 Th. aus C. 66,7; H. 10,6; N. 2,3; P. 0,9; O. 19,5. Sie ist weiss, körnig krystallinisch, völlig löslich in kochendem Alcohol, fast unlöslich in kaltem Wasser löslich in kochendem Aether. In kochendem Wasser quillt sie wie Stärke auf. Sie schmilzt erst bei der Temperatur, bei welcher sie sich zersetzt, und verbrennt erhitzt unter Ausstossung eines eigenthümlichen Geruchs. Der Rückstand ist eine schwer verbrennliche sauer reagirende Kohle. Sie verbindet sich mit Basen.

Die *Oleophosphorsäure* ist bisher noch nicht rein dargestellt worden. Sie ist gelb, etwas klebrig, in Wasser und kaltem Weingeist unlöslich, leicht löslich in kochendem Weingeist, und in Aether. Durch längeres Kochen mit Wasser oder Weingeist zerfällt sie in Olein und freie Phosphorsäure. An der Luft verbrennt sie mit Hinterlassung einer stark sauren Kohle. Sie verbindet sich mit Basen.

Beide Säuren werden durch schwefelsäurehaltigen Weingeist aus dem Rückstand des ätherischen Auszugs der Gehirnmasse ex-

trahirt und durch Behandlung mit kaltem Aether, welcher die Oleophosphorsäure löst, getrennt.

Ueber die Gehirnfette erscheinen übrigens noch weitere Untersuchungen nöthig.

D. Oelartige stickstofffreie Säuren.

§. 88.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir Phenylsäure und Damalursäure ab, welche zwei Säuren von *Städeler* aus dem Kuhharn durch Destillation desselben nach Ausscheidung der Hippursäure durch Salzsäure dargestellt wurden. Die ebenfalls hieher gehörige Taurylsäure und Damolsäure sind wenig gekannt.

Die Taurylsäure wäre in ihrer Zusammensetzung der Phenylsäure homolog; Phenylsäure = $C_{12} H_6 O_2$, Taurylsäure: $C_{14} H_8 O_2$. Auch Damolsäure und Damalursäure sind homolog, und ihre Zusammensetzung kann durch die allgemeine Formel $C_m (H_m - 3) O_3 + HO$ ausgedrückt werden.

Alle diese Säuren stellen ölige destillirbare scharf riechende und brennend schmeckende, in Wasser wenig lösliche und in selbem untersinkende Flüssigkeiten dar, von meist schwach sauren Eigenschaften.

§. 89.

1. Phenylsäure, Carbolsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	76,93
		Wasserstoff . .	6,40
		Sauerstoff . .	16,67
			100,00

Formel: $C_{12} H_5 O + HO$.

Die Phenylsäure ist von *Städeler* im Harn der Kühe, Pferde und Menschen nachgewiesen worden, es scheint aber nicht entschieden zu sein, ob diese Säure als im frischen Harn präformirt, oder als ein Zersetzungsproduct angenommen werden muss, ausserdem fand man sie im Castoreum.

Farblose am Lichte nachdunkelnde ölige Flüssigkeit, bei — 8° zu langen 4seitigen Nadeln erstarrend, von 1,065 spec. Gew., bei 187° C. siedend, in Wasser wenig, in Alcohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich, von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Wirkt antiseptisch und kömmt in den meisten allgemeinen Eigenschaften mit dem Kreosot überein. Verändert Lakmus nicht.

Wird Phenylsäure mit *Salpetersäure* behandelt, so bildet sich *Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure):* $C_{12} H_2 O, 3 NO_4 + HO$, bei minder weit gehender Einwirkung *Binitrophenylsäure:* $C_{12} H_3 O, 2 NO_4 + HO$.

Durch *Chlor* bildet sich *Bi-* und *Trichlorphenylsäure* $C_{12} H_3 O, 2 Cl + HO$ und $C_{12} H_2 O, 3 Cl + HO$.

Schwefelsäure gibt mit Phenylsäure *Phenylschwefelsäure, Chlorsaures Kali* und *Salzsäure Chloranil.*

Eisenchlorid und Eisenoxydsalze überhaupt bewirken in Auflösungen der Phenylsäure eine violette ins Blaue ziehende Färbung, die allmählich einer schmutzig weisslichen Trübung Platz macht.

Wird ein Tannenholzspahn zuerst in eine Lösung von Phenylsäure und dann in Salzsäure getaucht, so färbt er sich beim Trocknen dunkelblau.

Salpetersaures Silberoxyd wird durch Phenylsäure unter Bildung eines Silberspiegels reducirt. Auch *Quecksilberoxyd* wird davon reducirt.

Die Verbindungen der Phenylsäure mit Basen sind wenig constant. Mit concentrirter Kalilauge erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse.

Darstellung. Die Phenylsäure wird gewöhnlich aus dem Steinkohlentheeröl und zwar aus jenem Theile dargestellt, welcher zwischen 150°—200° überdestillirt. Wird dieser Theil mit höchst concentrirter Kalilauge auf 150° erhitzt, so bildet sich eine krystallisirte Verbindung, die auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet, die Kaliverbindung wird durch Salzsäure zersetzt und die gewonnene Säure durch Destillation gereinigt. Auch durch Destillation der Salicylsäure mit Kalk gewinnt man die Phenylsäure.

Aus dem Kuhharn erhielt *Städeler* Phenylsäure, indem er frischen Kuhharn mit Kalkhydrat vermischte, aufkochte, filtrirte, auf $^{1}/_{8}$ eindampfte, durch Salzsäure die Hippursäure ausschied, die Mutterlauge der Destillation unterwarf, und das Destillat wiederholt rectificirte. Das Rectificat wurde mit Kalihydrat destillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure zum Theil gesättigt, abermals destillirt, das Destillat mit Kochsalz rectificirt, mit kohlensaurem Natron gesättigt, die sich abscheidende Oelschicht mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, und durch abermalige Destillation des Rückstandes mit Kali gereinigt, der Rückstand in der Retorte mit Kalibicarbonat zersetzt, und so endlich durch fractionirte Destillation eine ziemlich reine Phenylsäure gewonnen.

Nachweis. Neben den allgemeinen Eigenschaften ist es vorzugsweise der Siedpunct und das Verhalten gegen Eisenchlorid, ausserdem das Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Salzsäure und chlorsaures Kali, wodurch die Phenylsäure mit Sicherheit erkannt werden kann. Gewissheit gibt in letzter Instanz die Elementaranalyse des gereinigten Productes.

§. 90.

2. Damalursäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	65,62
		Wasserstoff . .	9,38
		Sauerstoff . . .	25,00
			100,00

Formel: $C_{14}H_{11}O_3 + HO$.

Diese Säure wurde von *Städeler* im Kuh-, Menschen- und Pferdeharn aufgefunden.

Oelige Flüssigkeit von der Baldriansäure ähnlichem Geruch, schwerer als Wasser, etwas darin auflöslich, Lakmus stark röthend.

Verbindet sich mit Basen zu wohlcharacterisirten Salzen. Das Barytsalz krystallisirt in zuweilen büschelförmig vereinigten Prismen, das Silbersalz bildet ein weisses sich am Lichte nicht veränderndes Pulver. Das Barytsalz ist in Wasser löslich, bräunt Curcuma, schmilzt beim Erhitzen nicht, und hinterlässt nach dem Glühen kohlensauren Baryt in der Form des ursprünglichen Salzes. Die Auflösung der Säure gibt auch mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen weissen unter dem Microscop krystallinisch erscheinenden Niederschlag.

Darstellung. Städeler erhielt die Damalursäure aus jenem Antheile des sauren Destillates des Kuhharns, welcher das zugesetzte kohlensaure Natron zersetzt hatte. Die Lösung der Natronsalze, welche durch Behandlung mit Aether von Phenyl- und Taurylsäure getrennt war, wurde eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde das Barytsalz dargestellt.

Nachweis. Beruht bei der mangelhaften Kenntniss dieser Säure auf Elementaranalyse oder Aequivalentgewichtsbestimmung des Baryt- und Silbersalzes. Der *damalursaure Baryt verlangt* 39,18% *Baryt*, und das damalursaure Silberoxyd 49,36% Silberoxyd.

§. 91.

3. Damolsäure und Taurylsäure.

Damolsäure und *Taurylsäure* nennt *Städeler* zwei von ihm im Harn aufgefundene Säuren, von denen die erstere tropfbarflüssig, schwerer als Wasser und wenig löslich in selbem, in dem durch kohlensaures Natron zersetzbaren Antheile des Kuhharndestillates neben der Damalursäure enthalten ist, und von dieser durch Krystallisation ihres Barytsalzes, welches zuerst krystallisirt, und 27,50% Baryt enthält, getrennt wird. Die Taurylsäure findet sich in dem durch kohlensaures Natron nicht zersetzbaren Antheile des Harndestillates, ist der Phenylsäure ausserordentlich ähnlich, und unterscheidet sich von ihr nur durch einen etwas höheren Siedpunct und dadurch, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, krystallinisch erstarrt. Ihre Formel wäre $C_{14} H_8 O_2$, sie wäre sonach isomer dem Anisol.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den soeben abgehandelten Säuren ist nur die Phenylsäure so genau studirt, dass ihr Nachweis mit voller Sicherheit zu führen ist. Die übrigen Säuren aber sind sehr wenig gekannt, und daher auch ihr Nachweis um so unsicherer, als selbst die Aequivalentbestimmung hier nicht zureicht, indem der Beweis, dass diese Säuren wirklich voll-

kommen reine Körper, noch nicht mit genügender Schärfe geführt ist.

E. Harzähnliche stickstofffreie Säuren.

§. 92.

Wir rechnen hiezu Choloidinsäure, Cholalsäure und Lithofellinsäure, von denen die beiden ersten in sehr naher Beziehung stehende Zersetzungsproducte der Ochsengalle, die dritte aber mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls als aus der Galle entstanden anzusehen ist.

Allen dreien gemeinsam ist eine sehr ähnliche Zusammensetzung, Schwerlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Alcohol, und die Eigenschaft, mit Zucker und Schwefelsäure eine prächtig purpurrothe bis purpurviolette Färbung anzunehmen.

Sie besitzen im Ganzen schwach saure Eigenschaften, verbinden sich aber mit Basen zu theilweise krystallisirbaren Salzen.

§. 93.

1. Choloidinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	72,18
		Wasserstoff . .	9,77
		Sauerstoff . . .	18,05
			100,00

Formel: $C_{48}\ H_{39}\ O_9$.

Die Säure ist wasserfrei.

Die Choloidinsäure ist ein Zersetzungsproduct der Ochsengalle, und wird daraus sowohl durch Kochen mit starken Säuren, als auch durch die freiwillige Zersetzung der Galle: die Gallengährung erzeugt. Nach *Frerichs* ist sie im Darminhalt und den Fäcalmaterien nachzuweisen.

Man erhält sie auch, wenn man Cholalsäure (s. d.) mit stärkeren Säuren behandelt, wobei erstere Wasser verliert und in Choloidinsäure übergeht.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Choloidinsäure eine feste, harzähnliche, weissgelbliche, leicht pulverisirbare, vollkommen amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse. In kochendem Wasser schmilzt sie, einmal vollkommen getrocknet aber erst bei einer 150° C. übersteigenden Temperatur. Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol, daraus aber durch Wasser fällbar. In Aether ist sie wenig löslich und kann aus der alcoholischen Lösung auch durch Aether gefällt werden. Die alcoholische Lösung reagirt sauer und treibt beim Erwärmen die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunt sie sich, schmilzt unter Ausstossung weihrauchähnlich riechender Dämpfe, brennt mit russender Flamme und hinterlässt nach vollkommener Oxydation der Kohle keine Asche. Durch

Behandlung der Choloidinsäure mit *kochender Salzsäure* entsteht unter Abgabe von 3 Aequ. Wasser *Dyslysin* $= C_{48} H_{36} O_{36}$. Auch durch Erhitzen der Choloidinsäure bis auf 295⁰ wird dieser indifferente, schwerlösliche, harzartige Körper erhalten.

Wird Choloidinsäure mit *rauchender Salpetersäure* destillirt, so liefert sie sämmtliche flüchtige ölartige Säuren von der Formel $(CH)_n O_4$, ausserdem *Choloidan-*, *Cholestearin-*, *Nitrocholsäure* und ein betäubend riechendes schweres Oel: *Cholacrol.*

Die alcoholische Lösung der Choloidinsäure mit *Zucker* und *concentrirter Schwefelsäure* versetzt, gibt eine prächtig purpurviolette Färbung.

Die Verbindungen der Choloidinsäure mit Basen schmecken bitter, und werden in der wässrigen Lösung durch die schwächsten Säuren, selbst durch Kohlensäure zerlegt. Die Salze mit alkalischer Basis sind sowohl in Wasser, als auch in Alcohol löslich, unlöslich in Aether. Die Salze der Erden und Metalloxyde sind schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alcohol. Alle choloidinsauren Salze sind amorph, zum Theil pflasterartig. Die wässrigen Lösungen der choloidinsauren Alkalien werden durch caustische und kohlensaure Alkalien, *nicht aber durch schwefelsaure Salze und Chlormetalle* gefällt.

Darstellung. Man kocht, am Besten von Schleim und Farbstoffen befreite und in 12—15 Theilen Wasser aufgelöste Ochsengalle mehrere Stunden lang mit Salzsäure, bis sich die Menge des nach und nach ausgeschiedenen harzigen Körpers nicht vermehrt. Dieses beim Erkalten erstarrende Harz, rohe Choloidinsäure, wird vollständig mit Wasser ausgewaschen, in Alcohol gelöst, durch Knochenkohle die weingeistige Lösung entfärbt, mit Aether die Choloidinsäure ausgefällt, abermals in Weingeist gelöst, durch Wasser präcipitirt, gewaschen, getrocknet und gepulvert.

Nachweis. Von der Aufsuchung der Choloidinsäure kann nur bei Galle und muthmasslich gallehaltigen Flüssigkeiten die Rede sein, und auch hier kann sie *gelöst* nur in Verbindung mit Alkalien vorhanden sein. Um sie in solchen Flüssigkeiten zu entdecken, kann man das Verhalten dieser Salze gegen Säuren benützen, namentlich die Fällbarkeit derselben durch Essigsäure; der durch Essigsäure ausgeschiedene pflasterartige, seidenglänzende Faden ziehende Niederschlag wäre auf die bei der Darstellung der Choloidinsäure angegebene Weise zu reinigen, und in seinen Eigenschaften zu studiren. Die weiter unten noch näher zu beschreibende Reaction mit Zucker und Schwefelsäure wäre zur Entscheidung der Vorfrage anzustellen, ob man es überhaupt mit einem Gallenbestandtheil zu thun habe; diese Frage erledigt, wäre nur noch eine Verwechslung mit Choleinsäure und Hyccholinsäure möglich, da die übrigen bekannteren Säuren aus der Galle krystallisirbar sind. Abgesehen von dem *Stickstoffgehalt* der Choleinsäure aber wird dieselbe auch durch Essigsäure aus ihren alkalischen

Lösungen *nicht* gefällt. Von der Hyocholinsäure unterscheidet sich die Choloidinsäure dadurch, dass erstere Stickstoff enthält, letztere nicht, und dass erstere aus ihren wässrigen Lösungen (der Alkalisalze) durch schwefelsaure Salze und Chlormetalle, z. B. Salmiak gefällt wird, nicht so aber Choloidinsäure.

Bevor man zur Reaction mit Zucker und Schwefelsäure schreitet, muss man sich von der *Abwesenheit* der eiweissartigen Körper überzeugt haben, die sich ähnlich verhalten.

§. 94.

2. Cholalsäure, Cholsäure (*Lehmann*).

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff . .	70,59
	Wasserstoff . .	9,80
	Sauerstoff . .	19,61
		100,00

Formel: $C_{48}H_{39}O_9 + HO$.

Für 100 Theile beträgt der Wassergehalt: 2,206.

Die Cholalsäure (*Demarçay's* und *Lehmanns* Cholsäure) ist ein Zersetzungsproduct der Ochsengalle durch längeres Kochen derselben mit *kaustischen Alkalien*, sie bildet sich hier zunächst durch die Zerlegung der in der Galle präformirt vorhandenen Glycocholsäure (siehe d.) in Cholalsäure und Leimzucker, und der Taurocholsäure in Cholalsäure und Taurin. Wahrscheinlich ist sonach die Cholalsäure als Paarling mit Glycin und Taurin in frischer Galle vorhanden. Die Cholalsäure findet sich ferner auch in gefaulter Galle zu einer bestimmten Periode ihrer Zersetzung.

Die Cholalsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, leicht zerbrechliche und an der Luft bald undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, welche sich leicht zu einem blendend weissen Pulver zerreiben lassen; sie besitzen einen intensiv bitteren hinterher süsslichen Geschmack, lösen sich wenig in Wasser, leicht in warmen Alcohol, und in 27 Th. Aether. Aus der alcoholischen Lösung krystallisirt sie in Formen, die zum quadratischen System gehören. Es erscheint gewöhnlich eine Quadratpyramide, mit den Flächen des diagonalen Prisma's, letztere sehr klein als Abstumpfung der Randecken. Die Winkel der Pyramide sind 117° (Scheitelkantenwinkel) und 95° 30′ (Randkantenwinkel). Die aus Aether krystallisirte Säure bildet rhombische Tafeln, die 2 Aequ. Wasser enthalten. Die alcoholische Lösung röthet Lakmus, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien, und wird durch Wasser gefällt. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunt sie sich, schmilzt, verbrennt unter Ausstossung weihrauchähnlich riechender Dämpfe, und hinterlässt keine Asche. Ueber 195° C. erhitzt, verwandelt sie sich unter Abgabe eines Aequ. Wasser in Choloidinsäure, und bei 295° geht sie in Dyslysin über. Auch durch *Kochen mit Salzsäure* geht sie in Choloidinsäure und Dyslysin über.

Rauchende Salpetersäure mit Cholalsäure destillirt, gibt Caprin-, Capryl- und Cholestearinsäure.

Gegen *Zucker* und *Schwefelsäure* verhält sich die Cholalsäure wie Choloidinsäure und alle übrigen Gallensäuren.

Die cholalsauren Salze sind von bitterem hinterher süsslichem Geschmack und zum Theil krystallisirbar. Die cholalsauren Alkalien und cholalsaurer Baryt sind in Wasser löslich, die übrigen Salze aber in Wasser unlöslich. Alle aber sind in Alcohol löslich.

Eine Abbildung der microscopischen Krystallformen der Cholsäure gibt *Funke* Atl. Taf. V. Fig. 2.

Darstellung. Am Einfachsten durch Kochen der durch Aether aus alcoholischer Gallenlösung erzeugten Niederschläge mit Kalilauge, auch wohl durch Kochen der Galle selbst mit Kalilauge. Das Kochen muss wenigstens 24—36 Stunden fortgesetzt und das verdunstende Wasser erneuert werden. Das gebildete *Kalisalz* wird durch Salzsäure zersetzt, und die Säure wiederholt aus Alcohol zur Reinigung krystallisirt. Aus *gefaulter* Galle, zu jener Periode, wo sie darinnen enthalten ist, erhält man sie durch Fällen mit Essigsäure und Reinigung des anfänglich pflasterartigen, dann fest und pulverig werdenden Niederschlags durch Umkrystallisiren aus Alcohol.

Nachweis. Es gilt im Allgemeinen das bei der Choloidinsäure Gesagte. Die Cholalsäure könnte nur mit den übrigen Gallensäuren, namentlich der Choloidin- und der Cholsäure (*Gmelin's*) verwechselt werden. Von der Choloidinsäure unterscheidet sie sich aber durch ihre Krystallisirbarkeit, und von der Cholsäure durch ihre Krystallform, Mangel an Stickstoff, und ihre Löslichkeit in Aether, worin die übrigen Gallensäuren fast ganz unlöslich sind. Endlich liefern die übrigen Gallensäuren (mit Ausnahme der Choloidinsäure) stickstoffhaltige Zersetzungsproducte: Taurin, Glycocoll und Ammoniak.

§. 95.

3. Lithofellinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	70,83
		Wasserstoff . .	10,48
		Sauerstoff . .	18,69
			100,00

Formel: $C_{40} H_{35} O_7 + HO$.

Die Lithofellinsäure ist bis nun nur in gewissen Bezoaren, d. h. Concretionen, welche im Darm und Magen einiger im Orient einheimischen Ziegengattungen enthalten sind, gefunden worden.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in kleinen sechs-seitigen gerade abgestumpften Prismen. Sie sind hart, leicht pulverisirbar, in Wasser nicht, in Alcohol leicht, in Aether wenig löslich. Die Lithofellinsäure schmilzt bei 205° und erstarrt krystallinisch.

Wird sie stärker erhitzt, so erstarrt sie zu einer glasigen, durchaus unkrystallinischen Masse, die durch Reiben electrisch wird. Wird auf die geschmolzene Masse Wasser gegossen, so verbreiten sich plötzlich in derselben mit einer gewissen Regelmässigkeit eine grosse Anzahl feiner Sprünge, und bleibt auch nur eine dünne Schichte Weingeist auf der Masse liegen, so verwandelt sich dieselbe bald in ein Aggregat von regelmässigen Krystallen. Die glasige (geschmolzene) Lithofellinsäure schmilzt zwischen 105—110° C. Wird die glasige Säure in Weingeist gelöst, so krystallisirt sie aus der Lösung wieder mit ihren früheren Eigenschaften. An der Luft sublimirt sie in weissen Dämpfen von schwach aromatischem Geruch; in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure ist sie löslich. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Wasser und Brenzlithofellinsäure ($C_{40} H_{36} O_8$ geben 1 Aequ. Brenz-Lithofellinsäure = $C_{40} H_{34} O_6$ und 2 Aequ. Wasser = 2 HO.

Salpetersäure erzeugt damit eine Nitrosäure.

In *ätzendem* und *kohlensaurem Ammoniak* ist die Lithofellinsäure leicht löslich, bleibt aber beim Verdunsten der Lösung ammoniakfrei zurück; durch *Baryt- und Kalksalze* wird jene Lösung nicht gefällt; auch von *Aetzkali* wird die Lithofellinsäure leicht aufgelöst, durch *überschüssiges Kali* aber, sowie durch *Salmiak* daraus gefällt; mit *Blei- und Silbersalzen* gibt die gesättigte nur schwach alkalisch reagirende Kalilösung weisse Niederschläge, die beim Erwärmen pflasterartig werden.

Darstellung. Die Bezoare werden in siedendem Alcohol gelöst, und das grünlich-braune Filtrat langsam verdunstet. Es bildet sich eine grünlich-braune Krystallmasse, welche zerrieben, mit kaltem Alcohol gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt wird. Oder man löst die Bezoare in Kali auf, fällt die Lithofellinsäure durch Salzsäure, wiederholt diese Operation ein paar Mal und reinigt wie oben.

Nachweis. Da die Lithofellinsäure bit nun nur in Bezoaren gefunden wurde, so sind Regeln zu ihrer Aufsuchung in andern Substanzen nicht zu formuliren. In Concrementen lässt sie sich aber aus den angegebenen Reactionen und Eigenschaften ohne Schwierigkeit erkennen.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Reaction mit Zucker und Schwefelsäure (schön purpurviolette Färbung) ist allen drei abgehandelten Säuren gemein, was schon auf einen gemeinsamen Ursprung derselben hindeutet, wobei allerdings zu bemerken, dass auch Oelsäure und eiweissartige Körper mit Zucker und Schwefelsäure eine ähnliche Färbung hervorrufen. Alle drei sind ferner Zersetzungsproducte; ihre Unterscheidung beruht namentlich auf ihren Formverhältnissen. Die Choloidinsäure ist amorph, die Lithofellinsäure und Cholalsäure krystallisirt, durch ihre *Krystallform* aber mit Leichtigkeit unterscheidbar. Die Lithofellinsäure ist über-

diess durch ihr Verhalten in der Wärme ganz besonders characterisirt, die Cholalsäure aber durch ihre Löslichkeit in Aether. Das Vorkommen, die allgemeinen Eigenschaften, die Zusammensetzung, vorzüglich aber das Verhalten gegen Zucker und Schwefelsäure machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Lithofellinsäure ein Zersetzungsproduct der Galle ist, oder doch wenigstens unter Mitwirkung der Galle entsteht.

F. Sonstige im Thierorganismus vorkommende stickstofffreie Säuren.

§. 96.

1. Benzoësäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.

Kohlenstoff	. .	68,85
Wasserstoff	. .	4,92
Sauerstoff	. . .	26,23
		100,00

Formel: $C_{14} H_5 O_3 + HO$.

Im Thierreich findet sich die Benzoësäure präformirt *wahrscheinlich* im Harn pflanzenfressender Thiere nach anstrengender Arbeit und schlechter Fütterung, und constant im gefaulten Harn dieser Thiere; ausserdem tritt sie als Paarling in der Hippursäure, und als Zersetzungsproduct mannigfacher thierischer Substanzen, namentlich der eiweissartigen Körper, auf.

Im sublimirten Zustande erscheint die Benzoësäure in farblosen, glänzenden, feinen, biegsamen Nadeln, auf nassem Wege krystallisirt in Schuppen. Beim Erkalten wässriger Lösungen erhält man immer Krystalle, die sich unter dem Microscop als dendritisch aneinandergereihte, auch wohl übereinander liegende Tafeln von genau 90^0 ausweisen; selten findet man einen Winkel abgestumpft, dann aber gerade, so dass beide Winkel = 135^0.

Funke: Atl. Taf. I. Fig. 6.

Bis auf 240^0 C. erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne Zersetzung in weissen Dämpfen, die ein eigenthümliches Kratzen im Schlunde und Hustenreiz veranlassen und sich an kältere Körper in Gestalt von feinen langen Nadeln anlegen. Die Benzoësäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, von heissem Wasser und Alcohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen, ebenso von Aether. Sie ist geruchlos, schmeckt scharf, erwärmend, und röthet in ihren Lösungen blaue Pflanzenpapiere. Angezündet brennt sie wie ein Fett mit leuchtender, russender Flamme.

Mit *concentrirter Salpetersäure* bildet die Benzoësäure die *Nitrobenzoësäure* $C_{14} H_5 O_4 + NO_4$, und mit *Salpeter-Schwefelsäure* Binitrobenzoësäure $C_{14} H_4 O_4 + 2 NO_4$.

Die Benzoësäure ist der Ausgangspunct für eine zahlreiche Reihe interessanter Zersetzungsproducte. Innerlich gebraucht ver-

wandelt sie sich im Organismus in Hippursäure und findet sich als solche im Harn wieder. Die Nitrobenzoësäure verwandelt sich unter gleichen Verhältnissen in Nitrohippursäure.

Die Benzoësäure bildet mit den meisten Oxyden in Wasser lösliche Salze, nur mit denjenigen, welche schwache Basen sind, vereinigt sie sich zu unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindungen. Die benzoësauren Alkalien sind in Alcohol löslich.

Eisenchlorid bewirkt in der Auflösung benzoësaurer Alkalien einen bräunlich-gelben Niederschlag von *benzoësaurem Eisenoxyd*, welcher von Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich *Eisenoxydhydrat* abscheidet, und sich benzoësaures Ammoniak aufgelöst findet. Stärkere Säuren scheiden aus dem benzoësauren Eisenoxyd Benzoësäure aus.

Starke Säuren scheiden aus den Lösungen benzoësaurer Salze Benzoësäure in Gestalt krystallinischer, glänzender, weisser Schüppchen aus.

Essigsaures Bleioxyd schlägt freie Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak nicht, oder wenigstens nicht sogleich, benzoësaure Salze mit fixer alkalischer Basis aber flockig weiss nieder.

Bringt man zu einer Mischung von *Weingeist*, *Ammoniak* und *Chlorbaryumlösung* freie oder an ein Alkali gebundene Benzoësäure, so entsteht kein Niederschlag.

Darstellung. Die bequemste Darstellung der Benzoësäure ist die aus Benzoëharz durch Sublimation; will man sie aus Thiersubstanzen darstellen, so eignet sich dazu am Besten fauler Rinds- oder Pferdeharn. Derselbe wird genau so behandelt, wie weiter unten bei der Hippursäure angegeben ist.

Nachweis. Rein dargestellt besitzt die Benzoësäure so viel Eigenthümliches, dass sie daran ohne besondere Schwierigkeit erkannt werden kann. *Verwechslung* wäre höchstens möglich mit Bernstein- und Hippursäure. Von der Bernsteinsäure unterscheidet sie sich aber durch die Färbung des Niederschlags durch Eisenchlorid, welcher bei der Bernsteinsäure bräunlich-blassroth, bei der Benzoësäure dagegen weit heller und mehr gelb ist, ferner dadurch, dass die Bernsteinsäure in kaltem Wasser leicht, die Benzoësäure dagegen sehr schwer löslich ist. Weiter sind die bernsteinsauren Alkalien in Weingeist unlöslich, die benzoësauren dagegen löslich, durch welches Verhalten sie auch mit Leichtigkeit von einander getrennt werden können. Endlich entscheidet das Verhalten der beiden Säuren zu Chlorbaryum und Alcohol. Von der Hippursäure unterscheidet sich die Benzoësäure durch ihr Verhalten in der Hitze (s. Hippursäure), dadurch, dass Hippursäure in Aether weit schwerer löslich ist, durch ihre *Krystallform*, und endlich durch ihre Zusammensetzung, indem die Benzoësäure stickstofffrei, die Hippursäure stickstoffhaltig ist.

Sind kleinere Mengen von Benzoësäure in thierischen Flüssigkeiten nachzuweisen, so verfahre man wie folgt: Die fragliche

Flüssigkeit wird im Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Alcohol ausgezogen und das alcoholische Extract mit etwas Salzsäure versetzt; scheiden sich keine deutlichen Krystalle von Benzoësäure aus, so extrahire man die Masse mit Aether und überlasse die ätherische Lösung der Selbstverdunstung; aus dem ätherischen, meist ölig-flüssigen Extracte wird durch Zusatz von Wasser die Benzoësäure, wenn sie zugegen war, krystallinisch ausgeschieden. Ist zuviel Fett beigemengt, so behandelt man die ausgeschiedene Masse mit wässrigem Weingeist, der das Fett ungelöst lässt, die Benzoësäure aber auflöst; nach dessen Verdunsten erhält man die Benzoësäurekrystalle ziemlich rein. Unter dem Microscop erscheinen sie dann in rechtwinkligen Tafeln, welche meist nach zwei einander gegenüber stehenden Winkeln aneinander gereiht sind. *(Lehmann.)*

§. 97.

2. Milchsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	40,00
		Wasserstoff . .	6,67
		Sauerstoff . .	53,33
			100,00

Formel: $C_6 H_5 O_5 + HO$.

Die Milchsäure gehört zu den im Thierreich verbreitetsten Säuren; sie findet sich nämlich: im Magensaft, im Dünn- und Dickdarminhalt, im Speichel (bei zuckeriger Harnruhr), im Blute (bei Pyämie, Leukämie und Puerperalfieber, nicht im gesunden), in serösen Exsudaten, in sauer oder sonst krankhaft veränderter Milch (durch Zersetzung des Milchzuckers), in den Flüssigkeiten des Fleisches, der Milz und der Leber, im Schweiss (?), im Harn, zwar nicht constant, aber häufig, namentlich nach dem Genuss von Nahrungsmitteln, die zur Bildung der Milchsäure Veranlassung geben können, bei fieberhaften Krankheiten und Rhachitis, und endlich in osteomalacischen Knochen.

Es steht zu erwarten, dass die Milchsäure auch noch anderwärts im Thierorganismus aufgefunden werden wird. Die Milchsäure ist ein Zersetzungsproduct vieler organischer Verbindungen, besonders des Milchzuckers (siehe d.) und der übrigen Zuckerarten bei Gegenwart thierischer Membranen, auch bei der geistigen Gährung wird bei etwas höherer Temperatur ausser Kohlensäure und Weingeist auch etwas Milchsäure gebildet.

Im concentrirtesten Zustande stellt die reine Milchsäure eine farb- und geruchlose, zuweilen gelb gefärbte syrupähnliche Flüssigkeit dar, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist und einen stark und reinen sauren Geschmack besitzt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,215. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alcohol unh Aether löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Auch in sehr verdünntem Zustande zeigt sie deutlich saure

Reaction. Die Milchsäure ist *nicht-flüchtig*, und treibt flüchtige Säuren, auch einige starke Mineralsäuren aus ihren Salzen aus; wird sie längere Zeit einer Temperatur von 130—140° ausgesetzt, so verliert sie ihr Wasser und es bleibt wasserfreie Milchsäure zurück. Bei starkem Erhitzen wird sie zersetzt unter Bildung von *Lactid*, *Kohlensäure*, *Kohlenoxydgas* und anderen Verbindungen, worunter Aldehyd. Lactid ist ein aus Alcohol in weissen rhomboidalen Tafeln krystallisirender Körper, der die Zusammensetzung der wasserfreien Milchsäure — 1 Aequ. HO besitzt und durch Kochen mit Wasser, oder Behandlung mit Kalkmilch wieder in Milchsäure übergeht.

Lactamid $C_6 H_7 N O_4$ entsteht aus Lactid und trockenem Ammoniakgas, und ist ein in Wasser und Alcohol löslicher dem Sarcosin und Urethan isomerer Körper.

Wird ein Gemisch von 2 Th. Aldehyd-Ammoniak und 1 Th. wasserfreier Blausäure mit einem Ueberschuss wässriger Salzsäure erhitzt, so bildet sich *Alanin*, eine krystallisirbare, dem Sarkosin und Thymin sehr ähnliche organische Base, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure in Stickstoff, Wasser und *Milchsäure* zerfällt.

Wird Milchsäure mit *concentrirter Salpetersäure* gekocht, so geht sie in Oxalsäure über, und wird Milchsäure oder ein milchsaures Salz mit dem 5—6fachen Gewichte *Schwefelsäure* gelinde erwärmt, so entweicht reines *Kohlenoxydgas* in beträchtlicher Menge, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein brauner huminähnlicher Körper aus.

Mit Basen bildet die Milchsäure meistens neutrale Salze, die ohne Ausnahme in Wasser löslich sind, sehr viele auch in Weingeist, nicht aber in Aether. Die milchsauren Alkalien, milchsaurer Baryt, Thonerde, Eisenoxyd und Zinnoxyd sind nicht krystallisirbar, die übrigen krystallisiren leicht und sind luftbeständig. Die milchsauren Alkalien und alkalischen Erden gehen beim Glühen in kohlensaure Salze über, die Salze der eigentlichen Metalle hinterlassen theils Oxyd, theils Metall.

Von den milchsauren Salzen sind für die *Erkennung* der Milchsäure folgende von besonderer Wichtigkeit:

1) *Milchsaurer Kalk:* $CaO, C_6 H_5 O_5 + 4 HO$ wird erhalten durch Kochen der Milchsäure mit kohlensaurem Kalk, und schiesst aus der wässrigen concentrirten Lösung in Gestalt von harten, weissen Körnern an. *Unter dem Microscop* bildet der milchsaure Kalk Büschel feiner Nadeln, von denen je zwei so aneinander gelagert sind, dass sie mit den kurzen Stielen ineinander übergehenden Besen oder Pinseln gleichen (*Funke*, Atl. Taf. II. Fig. 1. *Robin et Verdeil*, Atl. Pl. IX. Fig. 3.). Der milchsauere Kalk ist in heissem Wasser und Alcohol leicht löslich.

2) *Milchsaures Zinkoxyd*: $ZnO, C_6 H_5 O_5 + 3 HO$ erhält man durch Kochen von reinem oder kohlensaurem Zinkoxyd mit Milchsäure. Beim Erkalten scheidet es sich, wenn die Lösung concen-

trirt war, in krystallinischen Krusten, aus verdünnter Lösung in feinen spiessigen Krystallen aus, wenn die Milchsäure durch Zersetzung des Zuckers erhalten war, das milchsaure Zinkoxyd hingegen aus thierischen milchsäurehaltigen Flüssigkeiten, z.B. der Fleischflüssigkeit dargestellt, bildet einen Krystallbrei von äusserst dünnen Nädelchen.

Unter dem Microscop erhält man durch rasches Erkalten einer heissen Lösung von milchsaurem Zinkoxyd, denen des Gypses sehr ähnliche, zierliche, kugelige Nadelgruppen; bei starker Vergrösserung überzeugt man sich leicht, dass die Grundform der einzelnen Krystallindividuen Verticalprismen mit *gerader* Endfläche oder gerade aufgesetztem stumpfen Horizontalprisma sind. Bei *allmählicher* Bildung beobachtet man Folgendes: Die kleinsten, am Rande des Tropfens gebildeten Krystalle haben die Gestalt einer beiderseits abgestumpften Keule, sie convergiren gegen das Centrum des Tropfens hin, und zwar so, dass das verjüngte Ende das centrale wird, das peripherische dagegen nach dem Rand des Tropfens sieht. Das centrale dünnere Ende wird von einem stumpfen Winkel mit anfangs sphärischen Schenkeln, das peripherische dickere von einem vollständigen Kreissegment begränzt. Allmählich wird der Krystall dicker, aus dem peripherischen Kreissegment wird ein Winkel mit sphärischen Schenkeln, das dickere Ende der Keule dehnt sich nach hinten zu wachsend aus, wird schmäler, die Schenkel des centralen, dann die des peripherischen stumpfen Endwinkels werden immer gerader, endlich sind beide Extremitäten des Krystalls verjüngt, die Mitte bauchig, die stumpfen Winkel oben und unten werden geradschenklig, und die Krystallbildung ist vollendet. Besonders characteristisch für die microscopische Krystallform des milchsauren Zinkoxyds ist der *bauchige, tonnen-* oder auch wohl *keulenförmige Habitus.* Messungen des stumpfen begränzenden Winkels ergaben *C. Schmidt* 2 Reihen von Werthen, einen $= 134^0\ 10'$, den andern $= 124^0$. Die Neigungswinkel der Flächen des Verticalprisma's der Grundform ∞ P sind $= 76^0\ 58'$ und $103^0\ 2'$. *Funke*, Atl. Taf. II. Fig. 2.

Das milchsaure Zinkoxyd aus thierischen Substanzen ist löslich in Wasser und Weingeist, die durch Zersetzung des Zuckers erhaltene Milchsäure jedoch gibt mit Zinkoxyd ein in Alcohol fast unlösliches Salz.

3) *Milchsaures Kupferoxyd:* $CuO, C_6 H_5 O_5 + 2 HO$ wird erhalten durch Kochen von kohlensaurem Kupferoxyd mit Milchsäure, oder durch Behandlung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit milchsaurem Baryt. Das aus thierischen Flüssigkeiten erhaltene Kupfersalz krystallisirt in harten himmelblauen Wärzchen; ist in Wasser und Weingeist löslich und zersetzt sich bei 140^0 unter Abscheidung von Kupferoxydul. Milchsäure, durch Zersetzung des Zuckers erzeugt, gibt ein Kupfersalz, welches in grossen blauen oder grünen tafelförmig prismatischen Krystallen anschiesst, welche dem zwei-

und eingliederigen System angehören. (*Funke*, Atl. Taf. II. Fig. 3.) Dieses Salz ist in Alcohol überdiess viel schwerer löslich.

4) *Milchsaures Silberoxyd.* $AgO, C_6 H_5 O_5 + 2 HO$ wird gebildet, wenn man Milchsäure mit kohlensaurem Silberoxyd kocht. Das Salz krystallisirt in seidenglänzenden, warzenförmig gruppirten Nädelchen, welche sich am Licht bald schwärzen. Das milchsaure Silberoxyd ist in kaltem Alcohol fast unlöslich, in heissem sehr leicht löslich; die alcoholische, sowie auch die wässrige Lösung, längere Zeit gekocht, nimmt eine *blaue Farbe* an, und es scheiden sich nach und nach braune Flocken aus. Auch wenn die erkaltete alcoholische Lösung mit Aether versetzt wird, tritt diese Erscheinung, und zwar noch deutlicher ein. Bei 100^0 wird das Salz zersetzt.

Darstellung. Aus Zucker unter Mitwirkung von Milch und Käse durch die sogenannte milchsaure Gährung; — aus der Fleischflüssigkeit auf folgende Weise: Von Fett möglichst befreites Fleisch wird klein gehackt, mit Wasser wiederholt zusammengeknetet und ausgepresst, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, vom Coagulum abfiltrirt, das Filtrat mit Barytwasser gesättigt, die gebildeten Barytsalze abermals durch Filtriren entfernt, und nun die Flüssigkeit stark concentrirt. Nachdem durch Krystallisation das Kreatin, und durch Behandlung der noch weiter concentrirten Mutterlauge mit kleinen Parthien Alcohol *inosinsaure* Salze entfernt worden, verdunstet man die noch übrige Flüssigkeit vollends, und extrahirt mit Alcohol. Der alcoholische Auszug enthält noch einige beim Stehen sich aussscheidende Krystalle und *milchsaures Kali.* Hiezu setzt man Schwefelsäure, fällt durch Alcohol das schwefelsaure Kali aus, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Aether, so lange noch etwas herausfällt, verdunstet die Lösung zur Syrupsconsistenz, und nimmt den Rückstand mit einem Gemisch von $^1/_2$ Raumtheil Alcohol und 5 Raumtheilen Aether auf, welches fast reine Milchsäure löst. Zu weiterer Reinigung kann man diese Säure an Kalk binden, das Kalksalz durch Blutkohle reinigen, und durch Schwefel- oder Oxalsäure zersetzen.

Nachweis. Bei der grossen Verbreitung der Milchsäure und ihrer Bedeutung im Thierreiche wäre eine sichere und schnell positive Resultate gebende Reaction, wie wir solche zur Erkennung anderer Verbindungen besitzen, von hohem Werth; leider fehlt aber bisher eine solche gänzlich, und wir sind, wo es sich um die sichere Erkennung der Milchsäure in thierischen Flüssigkeiten handelt, nicht allein genöthigt sie rein darzustellen, sondern auch ihre Salze zu studiren, da die rein dargestellte Säure als solche lange nicht characteristische Eigenschaften genug besitzt, um eine Verwechslung mit andern Säuren unmöglich zu machen. Die Darstellung der wichtigsten milchsauren Salze, ihre microkrystallometrische Bestimmung, oder ihre Elementaranalyse, oder, wo das Material zu einer vollständigen Analyse nicht hinreicht, wenigstens Aequiva-

lentbestimmungen — geben allein volle Berechtigung, sich über die Abwesenheit oder Gegenwart der Milchsäure mit Bestimmtheit auszusprechen. Wo das Material, wie diess gewöhnlich der Fall sein dürfte, *nicht* hinreicht, *mehrere Salze* darzustellen, wählt man wegen der leichten Krystallisirbarkeit und der characteristischen, genau studirten Krystallform zur Darstellung — wenn sie auch nur microscopisch sein sollte — das *milchsaure Zinkoxyd*, und verfährt genau wie folgt.

Die Flüssigkeit, in welcher Milchsäure vermuthet wird (Harn, Blut, Exsudate), wird im Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit einer alcoholischen Lösung von Oxalsäure behandelt; oxalsaurer Kalk, Kali, Natron, oxalsaurer Harnstoff, wo Harnstoff zugegen ist, bleiben ungelöst, in der Lösung findet sich Salzsäure, Phosphorsäure und *Milchsäure* Diese Lösung wird nun mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, die alcoholische Lösung des milchsauren Bleisalzes vom rückständigen Chlorblei, phosphorsauren und überschüssigen Bleioxyd abfiltrirt, und in das Filtrat so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Blei als Schwefelblei gefällt ist. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit: *freie Milchsäure* wird mit Zinkoxyd gekocht, filtrirt und krystallisiren gelassen. Soll die Milchsäure im Blut gesucht werden, so nimmt man zur Prüfung das *Serum*. Die Zinkverbindung wird, so weit das Material reicht, in angedeuteter Weise vorher studirt, namentlich aber der *microscopischen* und *microkrystallometrischen* Analyse unterworfen. An dem erwähnten tonnen- oder keulenförmigen Habitus der Krystalle, namentlich der jüngst entstandenen (der in der Bildung begriffenen) wird sie leicht erkannt. Sollte das vorhandene Material zur Darstellung *mehrerer* Salze reichen, so ist der passendste Weg nach *Lehmann* folgender:

Die auf die eine oder andere Weise dargestellte unreine Milchsäure wird mit Barytwasser gesättigt und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäuregas entfernt. Die Lösung des *milchsauren Baryts* wird bis zur Syrupconsistenz verdunstet, mit Alcohol versetzt, filtrirt, wieder verdunstet, und einige Zeit zur Abscheidung anderer Barytsalze (z. B. buttersaurer) stehen gelassen. Die Mutterlauge wird in etwas Wasser gelöst und mit reiner *Gypslösung* versetzt; der dadurch entstandene schwefelsaure Baryt abfiltrirt, das Filtrat stark concentrirt und etwas desselben auf das Objectgläschen gebracht. Bei Gegenwart von Milchsäure werden sich nun neben Gypskrystallen die oben beschriebenen *Doppelbüschel* von *milchsaurem Kalk* (*Funke*, Atl. Taf. II. Fig. 1.) unter dem Microscop leicht erkennen lassen. Die Gesammtmenge des ausgeschiedenen milchsauren Kalks wird in Alcohol gelöst und der Lösung schwefelsaures Kupferoxyd zugesetzt. Man lässt den überschüssigen Kupfervitriol und gebildeten Gyps sich möglicht abscheiden, verdunstet die Lösung zur Krystallisation, und untersucht die Krystalle des *milchsauren Kupferoxyds* microscopisch. Haben sich

hier nicht deutliche und messbare Krystalle gebildet, so wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst (zur Abscheidung etwa noch vorhandener Buttersäure), stark gekocht, filtrirt und in das concentrirte Filtrat ein *Zinkstäbchen* gestellt. Bei Gegenwart von Milchsäure bedeckt sich, wegen der grösseren Löslichkeit des milchsauren Kupferoxyds, das Zinkstäbchen sehr bald mit weissen Krystallen von *milchsaurem Zinkoxyd*, welche der microscopischen Analyse unterworfen werden. Endlich kann man noch die Lösung des Zinksalzes durch *Zinnchlorür* fällen, sie einige Zeit stehen lassen, und die Krystalle unter dem Microscop untersuchen: es werden sich Krystalldrusen finden, die *Gruppen in einander geschobener dicker rhombischer Tafeln bilden.*

Zur weitern Erkennung der Milchsäure könnte man mit einem Theil des Materials auch das Silbersalz darstellen, dieses in Wasser lösen und längere Zeit kochen, bei Gegenwart von Milchsäure würde die Lösung eine *blaue* Farbe annehmen, ebenso, wenn man eine erkaltete *alcoholische Lösung* des Silbersalzes mit *Aether* versetzte.

Wenn grössere Mengen von Material zu Gebote stehen, ist die von *Liebig* angegebene Methode der Darstellung der Milchsäure aus der Fleischflüssigkeit zum Nachweise derselben ebenfalls sehr geeignet.

Wie aus den oben mitgetheilten wesentlichsten Eigenschaften der milchsauren Salze hervorgeht, zeigen dieselben ein verschiedenes Verhalten, je nachdem sie mit Milchsäure dargestellt werden, die durch Zersetzung des Zuckers, oder aus thierischen Flüssigkeiten erhalten wurde; man hat desshalb zwei isomere Modificationen der Milchsäure angenommen und die aus thierischen Flüssigkeiten gewonnene Milchsäure: a. Milchsäure, die andere: b. Milchsäure genannt. Für die zoochemische Analyse haben natürlich die a Milchsäure und ihre Salze näheres Interesse. In welchen Puncten aber die entsprechenden Salze wesentlich von einander abweichen, ist oben angegeben.

§. 98.

3. Bernsteinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	40,68
		Wasserstoff .	5,08
		Sauerstoff . .	54,24
			100,00

Formel: $C_4 H_2 O_3 + HO$.

Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein, einem Harz, welches an der südwestlichen Küste der Ostsee gefunden wird, ist ein Oxydationsproduct der Fette und des Wachses, endlich das wesentlichste Gährungsproduct des *äpfelsauren Kalks.* Im *Thierreich* ist sie präformirt in dem flüssigen Inhalt von Echinococcenbälgen (Hydatidenbälgen) gefunden worden *(Heintz.)*.

Die reine Bernsteinsäure krystallisirt aus wässriger Lösung in blendendweissen, glänzenden rhombischen Prismen und rhomboedrischen Tafeln, welche dem zwei- und eingliederigen Systeme angehören; zuweilen sind die scharfen Grundkanten des Prisma's abgestumpft, wodurch dann die platten Prismen sich als irreguläre sechsseitige Tafeln zeigen (*Funke*, Atl. Taf. I. Fig. 4.). Bisweilen bildet sie auch nur lose und zusammengewachsene unausgebildete Krystalle.

Die Bernsteinsäure ist geruchlos, löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwierig in kaltem, aber leicht in heissem Alcohol, nur sehr wenig aber in Aether. Sie besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack.

Bei 175—180° schmilzt sie, und wird sie nun rasch weiter erhitzt, so *sublimirt* sie unzersetzt, und wenn sie rein war, ohne Rückstand. Ihre Dämpfe erregen Kratzen im Schlunde.

Die Bernsteinsäure ist eine der beständigsten organischen Säuren, und wiedersteht selbst der Einwirkung des Chlors und der Salpetersäure.

Wird sie jedoch mit einem Ueberschuss von Kalihydrat erhitzt, so bildet sich Oxalsäure unter Entwicklung brennbarer Gase.

Die bernsteinsauren Salze werden, mit Ausnahme des bernsteinsauren Ammoniaks, beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis gehen dabei in kohlensaure Verbindungen über. Von den bernsteinsauren Salzen sind die meisten in Wasser löslich, nur mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, geht die Bernsteinsäure schwer- oder unlösliche Verbindungen ein.

Eisenchlorid bewirkt in einer Auflösung der Bernsteinsäure einen bräunlich blassrothen Niederschlag von *bernsteinsaurem Eisenoxyd*. Soll die Fällung vollständig sein, so muss die freie Säure mit Ammoniak neutralisirt werden. Das bernsteinsaure Eisenoxyd löst sich leicht in Säuren, von Ammoniak wird es zersetzt, indem sich Eisenoxydhydrat abscheidet und die Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammoniak gelöst wird.

Bleizucker erzeugt mit Bernsteinsäure einen weissen, in überschüssiger Bernsteinsäure, in Bleizuckerlösung und in Essigsäure löslichen Niederschlag von *bernsteinsaurem Bleioxyd*.

Auch Quecksilber- und Silbersalze schlagen die Bernsteinsäure nieder.

Versetzt man eine Mischung von *Weingeist*, *Ammoniak* und *Chlorbaryumlösung* mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von *bernsteinsaurem* Baryt.

Die *bernsteinsauren Alkalien sind in Weingeist unlöslich.*

Darstellung. Am Bequemsten aus äpfelsaurem Kalk. 3 Pfund roher äpfelsaurer Kalk werden mit 10 Pfund Wasser von 40° und 4 Unzen faulen Käses versetzt und bei 35° längere Zeit der Gährung überlassen. Der in 4—6 Tagen gebildete bernsteinsaure Kalk

wird durch Schwefelsäure zersetzt, und die ausgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren und Kochen mit Knochenkohle gereinigt. Die vortheilhafteste Methode, die Bernsteinsäure aus der Flüssigkeit der Echinococcusbälge zu erhalten, dürfte nach *Heintz* die sein, dass man sie bis zur Syrupconsistenz eindampft, den Rückstand mit Salzsäure versetzt und mit Aether schüttelt. Nach dem Verdunsten bleibt die Säure zurück. (Bedarf wegen der Schwerlöslichkeit der Bernsteinsäure in Aether noch der Bestätigung.)

Nachweis. Der Nachweis der Bernsteinsäure gründet sich auf ihre Krystallform, ihr Verhalten in der Hitze und gegen Eisenchlorid. Verwechslung wäre möglich mit Benzoësäure und Hippursäure. Von ersterer unterscheidet sie sich durch die Färbung des Niederschlags durch Eisenchlorid, durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, die Unlöslichkeit der Alkaliverbindungen in Weingeist, durch die Form der bei der Sublimation erhaltenen Krystalle,*) dadurch, dass Weingeist, Ammoniak und Chlorbaryumlösung einen Niederschlag erzeugt, und endlich dadurch, dass die Bernsteinsäure erst bei 180°, die Benzoësäure dagegen schon bei 120° schmilzt. Von der Hippursäure unterscheidet sich die Bernsteinsäure durch die Unlöslichkeit der bernsteinsauren Alkalien in Alcohol, das Verhalten in der Hitze und den Mangel an Stickstoff.

§. 99.

4. Oxalsäure. Kleesäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	26,66
		Wasserstoff . .	2,22
		Sauerstoff . . .	71,12
			100,00

Formel: $C_2 O_3 + HO$.

Die im Pflanzenreich so ungemein verbreitete Kleesäure oder Oxalsäure findet sich im Thierreich, fertig gebildet, immer nur an Kalk gebunden und verhältnissmässig in geringer Menge. Man hat oxalsauren Kalk gefunden: im *Harn*, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel (besonders nach dem Genusse von Sauerampfer) moussirender Weine und kohlensäurereicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche doppelt kohlensaurer und organisch-saurer Alkalien, in *Harnsedimenten*, in *Blasensteinen* (vorzugsweise den sogenannten Maulbeersteinen), in den *Excrementen* der *Raupen* und den *Gallengängen* dieser Thiere, im *Schleim* der *Gallenblase*, und fast constant *auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus*.

*) Die ebenen Winkel, welche die schiefen Endflächen und die Flächen des rhombischen Prisma's auf der Längsfläche der Krystalle der sublimirten Säure bilden, fand *Heintz* = 111°, 20′ und 136°, 40′.

Die Oxalsäure ist ein nicht selten auftretendes Endproduct der Zersetzung thierischer Substanzen durch oxydirende Agentien.

Die Kleesäure bildet farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen mit einer oder zwei Flächen zugeschärft, oder mit abgestumpften Mittelseiten, ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer und verwittert an der Luft. Wird sie vorsichtig auf 150^0—160^0 erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt in spiessigen Krystallen, bei 170^0 aber zerfällt sie in Kohlenoxyd und Kohlensäure und etwas Ameisensäure. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich.

Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem die Säure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt. Die mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis verwandeln sich dabei *ohne Abscheidung von Kohle* (wenn sie rein sind) in kohlensaure Salze, die mit metallischer Basis lassen Metall oder Oxyd zurück. Die oxalsauren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, in Weingeist sind alle oxalsauren Salze unlöslich.

Chlorbaryum bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Salze einen weissen, in Salpetersäure und Salzsäure löslichen Niederschlag von *oxalsaurem Baryt.*

Salpetersaures Silberoxyd bringt in neutralen Lösungen oxalsaurer Salze einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag von *oxalsaurem Silberoxyd* hervor.

Kalkwasser und alle *löslichen Kalksalze*, auch *Gypssolution*, erzeugen in den Lösungen der freien und gebundenen Oxalsäure weisse, feinpulverige Niederschläge von *oxalsaurem Kalk*, der in Salzsäure und Salpetersäure leicht, in *Essigsäure* aber *nicht* löslich ist. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, ebenso in Alkalien. Zusatz von Ammoniak begünstigt die Fällung der Oxalsäure durch Kalksalze.

Wird eine *Goldauflösung* mit Oxalsäure gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es schlägt sich feinvertheiltes Gold als schwarzes Pulver nieder.

Wird Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz im trockenen Zustande mit *überschüssiger concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd (C_2O_3 geben $CO + CO_2$), welche Gase unter Aufbrausen entweichen. War der Versuch nicht in zu kleinem Massstab angestellt, so lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden.

Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwas fein gepulvertem *Braunstein* (der frei von kohlensauren Verbindungen sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein paar Tropfen Schwefelsäure zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure ($M_n O_2 + C_2 O_3 + SO_3 = M_n O, SO_3 + 2 CO_2$).

Kocht man oxalsauren Kalk oder andere unlösliche oxalsaure Salze mit einer concentrirten Lösung von *kohlensaurem Natron* und

filtrirt, so hat man im Filtrat die Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis als kohlensaures Salz oder Oxyd.

Erwärmt man endlich Oxalsäure mit *concentrirter Salpetersäure* so zerlegt sie sich vollständig in Kohlensäure und Wasser.

Da, wie bereits erwähnt, die Oxalsäure im Thierreich fertig gebildet als *oxalsaurer Kalk* vorkömmt, so erhält dieses Salz für die zoochemische Analyse besondere Bedeutung.

Oxalsaurer Kalk. Künstlich dargestellter oxalsaurer Kalk, wie er durch Vermischen eines löslichen oxalsauren Salzes mit Kalksalzen erhalten wird, erscheint unter dem Microscop in vollkommen amorphen knolligen Massen; als Bestandtheil von Harnsedimenten jedoch, und wo er überhaupt in thierischen Substanzen vorzukommen pflegt, zeigt er so characteristische Krystallbildungen, dass er mit Leichtigkeit durch seine Krystallform allein schon zu erkennen ist.

Er erscheint nämlich in Form kleiner, zierlicher, glänzender, vollkommen durchsichtiger, das Licht stark brechender, scharfkantiger Quadratoctaëder, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen *Funke's* Atl. Taf. I. Fig. 1. u. Taf. XII. Fig. 6, *Robin u. Verdeil* Atl. Pl. VI. Fig. 2. u. 3.; der Neigungswinkel dieses Octaëders in den Polflächen beträgt 119° 34′; seltener in Gestalt spitzerer Octaëder von 46°. Diese Krystalle sind unlöslich in kaltem und warmen Wasser, in erwärmtem Urin, in Essigsäure und Ammoniak; löslich dagegen in stärkeren Mineralsäuren. Zum Glühen erhitzt verwandeln sie sich ohne Schwärzung in *kohlensauren Kalk.*

Darstellung. Am Häufigsten stellt man die Oxalsäure dar durch Oxydation des Zuckers mit mässig concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Zerstörung des ersteren, Abdampfen zur Krystallisation und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser.

Nachweis. Die Oxalsäure als solche ist durch ihr angegebenes Verhalten hinreichend characterisirt; der *oxalsaure Kalk* aber wird meist durch das Microscop aufgefunden, da er noch am Häufigsten in Harnsedimenten und zwar neben anderen Verbindungen vorkömmt. Seine Form ist aber hier so bezeichnend, und auch das Verhalten der unter dem Microscop gesehenen Krystalle gegen Lösungsmittel so leicht zu controliren, dass es der microkrystallometrischen Messung der Krystalle kaum bedarf.

Eine Verwechslung mit Kochsalzkrystallen, die bei einzelnen Formen möglich wäre, wird durch die Löslichkeit des Kochsalzes und die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks in Wasser leicht beseitigt. Zuweilen vorkommende Krystalle von oxalsaurem Kalk haben eine, wenn auch nur sehr geringe Aehnlichkeit mit Krystallen von *phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia* (siehe d). Die Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia lösen sich aber in Essigsäure mit Leichtigkeit, während oxalsaurer Kalk darin unlöslich ist. Wie man den oxalsauren Kalk in den sogenannten Maulbeer-

steinen nachweist, ist weiter unten (Analyse der Concretionen) angegeben.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die vier abgehandelten Säuren können mit einander nicht wohl verwechselt werden. Die *Benzoësäure* ist durch ihre Krystallform, durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und durch ihre Sublimirbarkeit genügend ausgezeichnet; wie sie von der Hippur- und Bernsteinsäure unterschieden und getrennt werden kann, ist am betreffenden Orte angegeben. Die *Milchsäure* kann *nur* durch ihre Salze erkannt werden; wegen seiner leichten Krystallisirbarkeit und eigenthümlichen Krystallform eignet sich das *Zinksalz* zur Diagnose der Milchsäure am Besten. Die *Oxalsäure* ist durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, zu Goldlösung, und zu löslichen Kalksalzen zu erkennen. Bei der zoochemischen Analyse aber kömmt sie meist als *oxalsaurer Kalk* zur Beobachtung, dessen Krystallform characteristischer wie die irgend einer andern krystallisirten Verbindung ist.

II. Stickstoffhaltige Säuren.

A. Dem Thierreich eigenthümliche Säuren.

Es gehören hieher die Säuren des Harns und der Galle, sowie die bisher nur in der Fleischflüssigkeit in geringer Menge aufgefundene Inosinsäure, und die im Lungenparenchym aufgefundene Lungensäure.

§. 100.

1. Harnsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	35,72
		Wasserstoff . .	2,38
		Stickstoff . .	33,33
		Sauerstoff . .	28,57
			100,00

Formel: $C_5 H N_2 O_2 + HO$.

Die Harnsäure findet sich im Harn des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, im Harn noch *säugender Kälber*, (vielleicht auch im Kuhharn), in Harnsteinen und Harnsedimenten, im Harn der Vögel (daher auch im Guano), in den Excrementen der Schlangen, der Schildkröten, der Leguanen (Ordo Sauri), der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, sowie endlich einiger Helixarten, in Gichtknoten, im Blute, im Safte der Milz und vielleicht auch in andern thierischen Flüssigkeiten, theils frei, theils gebunden. Die reine Harnsäure bildet weisse, leichte, zart anzufühlende Krystallschuppen, welche, unter dem Microscop betrachtet, bald die Form rhombischer Tafeln, bald jene sechsseitiger Plat-

ten, bald endlich jene rechtwinkliger vierseitiger Prismen zeigen (siehe weiter unten). Sie ist geschmack- und geruchlos, in Wasser in höchst geringer Menge (1 Th. bedarf 11,000—15,000 kaltes und 1800—1900 kochendes Wasser zur Lösung), in Salzsäure kaum mehr löslich, in Aether und Alcohol vollkommen unlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Harnsäure ohne Zersetzung und ziemlich leicht aufgelöst, durch Wasser aus dieser Lösung aber wieder niedergeschlagen. In kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien ist sie ebenfalls ziemlich leicht löslich, indem sie diesen Salzen Alkali entzieht, harnsaures Alkali und saure Salze bildet. (Grund der sauren Reaction des Harns.) — Sowohl feuchte Harnsäure, als auch eine heisse Lösung der Harnsäure röthen das Lakmuspapier.

Der trocknen Destillation unterworfen zerfällt die Harnsäure in *Harnstoff* und *Cyanursäure*, welche sublimiren, in *Blausäure*, etwas *kohlensaures Ammoniak*, ölige Producte und eine stickstoffhaltige Kohle.

Wird die Harnsäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, das Gemenge fast bis zum Sieden erhitzt, und nach und nach so lange *Bleisuperoxyd* hinzugefügt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, so entstehen *Allantoin* (siehe d.), *Harnstoff*, *Oxalsäure* und *Kohlensäure*. Die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen, die Oxalsäure bindet sich an Bleioxyd, Harnstoff und Allantoin sind aufgelöst und können durch Krystallisation getrennt werden.

Schmilzt man Harnsäure mit *Kalihydrat* zusammen, so bildet sich Cyankalium, cyansaures Kali und kohlensaures Kali.

In mässig concentrirter *Salpetersäure* löst sich die Harnsäure unter Zersetzung mit gelber Farbe auf, es entweicht Stickstoff und Kohlensäure, und in der Flüssigkeit sind zahlreiche Zersetzungsproducte enthalten. Wird die salpetersaure Lösung bis zur Trockne abgedampft, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, wenn man ihn mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, wunderschön *purpurroth* wird. Befeuchtet man die rothe Masse (Murexid) mit etwas Aetzkali, so wird sie schön *purpurblau* gefärbt. Diese Reactionen treten noch ein, wenn man es nur mit ganz geringen Spuren von Harnsäure zu thun hat.

Setzt man zur Auflösung eines harnsauren Salzes Salzsäure, Salpetersäure oder selbst Essigsäure, so fällt die Harnsäure krystallinisch nieder. Diese Ausscheidung erfolgt bei concentrirten Lösungen sogleich, bei sehr verdünnten oft erst nach 24—48 Stunden. Je langsamer die Ausscheidung erfolgt, desto grösser sind die sich ausscheidenden Krystalle.

Verbindungen der Harnsäure. Die Harnsäure besitzt grosse Neigung saure Salze zu bilden. Die harnsauren Salze sind im Allgemeinen nicht leicht löslich, die in heissem Wasser löslichen Salze der Alkalien und alkalischen Erden fallen sämmtlich beim Erkalten der Lösungen wieder heraus. Beim Erhitzen verwan-

deln sie sich sämmtlich in kohlensaure Salze. In Harnsteinen und Harnsedimenten ist nicht selten ein Gemenge mehrerer harnsaurer Salze, oder ein Gemenge von harnsauren Salzen mit freier Harnsäure vorhanden. Die wichtigeren der in Sedimenten und Concretionen vorkommenden harnsauren Salze sind folgende:

1) *Saures harnsaures Natron:* kömmt in Sedimenten gewöhnlich mit Harnsäure und harnsaurem Ammoniak gemengt vor, ausserdem in Gichtknoten und Gichtconcrementen. Unter dem Microscop erscheint es in Form von Kugeln, die mit stachelartig aufsitzenden kleinen feinen Prismen besetzt sind (*Funke:* Atl. Taf. IV. Fig. 4. u. *Robin et Verdeil:* Atl. Pl. XVII. Fig. 3. a, d, b, e.), oder als amorphes Pulver (*Funke:* Atl. Taf. XIII. Fig. 1. 2. 4, *Robin et Verdeil* Pl. XVII. Fig. 2. u. Pl. XI. Fig 3.). Die Kugelhaufen verwandeln sich nach einiger Zeit, namentlich in verdünnteren Lösungen, in kurze hexagonale Prismen oder dicke Tafeln, deren 2 gegenüberliegende Winkel = 74° 50′, die dazwischen liegenden 4 = 142° 35′. Es ist in Wasser schwer löslich; auf Zusatz von Salzsäure wird es unter Abscheidung von Harnsäure zersetzt. Mit Kali entwickelt es kein Ammoniak und beim Erhitzen und Verkohlen hinterlässt es einen weissen, anschmelzenden Rückstand, der, mit Wasser befeuchtet, rothes Lakmuspapier bläut und mit Säuren aufbraust (kohlensaures Natron); auf dem Platindrath gibt er vor dem Löthrohr Natronreaction.

2) *Saures harnsaures Ammoniak* ist, wenn gleich in geringer Menge, ein Bestandtheil harnsaurer Sedimente, namentlich der so gewöhnlichen Fiebersedimente (Sedimenta lateritia); gewöhnlich ist es mit andern harnsauren Salzen oder freier Harnsäure gemengt. Unter dem Microscop erscheinen diese Sedimente gewöhnlich als ein dunkles, körniges, vollkommen amorphes Pulver (*Funke:* Atl. Taf. XIII. Fig. 5. u. 6.). Unter dem Microscop mit Salzsäure befeuchtet löst sich dasselbe allmählich auf, und nach einiger Zeit, oft schon nach wenigen Minuten, erscheinen an seiner Stelle kleine rhombische Kryställchen von Harnsäure. In heissem Wasser löst es sich auf, fällt aber beim Erkalten wieder heraus. Mit Salpetersäure geben sie wie alle harnsaure Salze die characteristische Reaction der Harnsäure, mit Kali entwickeln sie Ammoniak, auf dem Platinblech erhitzt verbrennen sie mit Hinterlassung einer Natron- und Kalk-haltigen Asche.

3) *Saurer harnsaurer Kalk* kömmt nur in Harnsteinen und Sedimenten in geringer Menge vor. Weisses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Hinterlässt beim Glühen kohlensauren Kalk und gibt mit Salpetersäure und Ammoniak die characteristische Reaction der Harnsäure.

Darstellung. Die Excremente von Schlangen, fast nur aus harnsauren Salzen bestehend, oder harnsäurereiche Harnsteine, auch wohl Dohlenexcremente werden mit einer Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 20 Th. Wasser gekocht, bis aller ammoniakalische

Geruch verschwunden ist. In die Lösung leitet man einen Strom Kohlensäuregas, bis die alkalische Reaction nahezu verschwunden ist, wäscht das gefällte saure harnsaure Kali mit Wasser aus, löst es in Kalilauge auf, erwärmt und trägt es nach und nach in erwärmte Salzsäure ein, so dass letztere immer im Ueberschuss bleibt. Der Niederschlag ist Harnsäure und kann durch abermaliges Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure vollkommen rein erhalten werden.

Nachweis. Der sichere Nachweis der Harnsäure gehört zu den häufigsten und zugleich wichtigsten Aufgaben der zoochemischen Analyse, wird aber durch ihre characteristische Form sowohl, als auch durch eigenthümliches chemisches Verhalten wesentlich erleichtert. *Im Allgemeinen gründet sich ihre Ausmittlung immer auf ihre Krystallform und ihr Verhalten zu Salpetersäure und Ammoniak,* der vorher einzuschlagende *Weg* ist aber ein verschiedener, je nach der Natur des Objectes, in welchem die in Frage stehende Säure nachzuweisen ist.

1. *Nachweis der Harnsäure in Harnsedimenten.*

Selten kömmt ein Harnsediment zur Beobachtung, welches ausschliesslich aus freier Harnsäure besteht, gewöhnlich sind damit harnsaure Salze gemengt. Wird ein solches Sediment, welches meist goldgelb, — braunroth gefärbt ist, und schon mit freiem Auge betrachtet ein grobkörniges, nicht selten auch deutlich krystallinisches Ansehen besitzt, unter dem Microscop untersucht, so zeigen sich platte Tafeln von rhombischem Habitus, die gewöhnlich braun- bis goldgelb gefärbt, immer aber ausserordentlich durchsichtig und von verschiedener, zuweilen bedeutender Grösse sind (*Funke:* Atl. Taf. XII. Fig. 4. und Taf. IV. Fig. 2. u. 3; ausserordentlich schön und treu sind die Abbildungen der Harnsäure bei *Robin* und *Verdeil:* Pl. XI. Fig. 1. u. 2, Pl. XII., Pl. XIII. Fig. 1. u. 2.), untermengt mit amorphem Pulver (harnsauren Salzen). Bisweilen erscheint der Rhombus in der Weise modificirt, dass die stumpfen Winkel abgerundet sind und dadurch spindelförmige Gestalten entstehen (*Funke:* Atl. Taf. IV. Fig. 2. und *Robin* und *Verdeil:* Pl. XI. Fig. 1. a, b, c, d, e); seltener sind Formen, die fassförmigen kurzen Cylindern gleichen (*Robin* und *Verdeil:* Pl. XI. Fig. 2. e), sowie eigenthümliche, rosettenähnliche Krystalldrusen, die, wie man sich durch Drücken und Verschieben des Deckblättchens überzeugen kann, ebenfalls aus rhombischen Tafeln von verschiedener Grösse bestehen, die auf ihren Kanten liegen, und gegen einen gemeinschaftlichen Mittelpunct convergiren (*Funke:* Atl. Taf. IV. Fig. 3, Taf. XII. Fig. 4, *Robin et Verdeil:* Pl. XI. Fig. 2. k, Pl. XIII. Fig 1. f, g, h). Die Grundform der Harnsäurekrystalle ist ein rhombisches Verticalprisma, dessen Flächenneigung $= 53^{0}\ 56'$, und 2 aus diesem durch Verdopplung der macro- oder brachydiagonalen Axe entstandene Prismen, deren

Combinationen (gewöhnlich in Harnsedimenten) Verticalprismen mit elliptischer Basis (biconvexen Seitenflächen) bilden.

Hat die microscopische Untersuchung die Gegenwart solcher Krystalle im Sediment ergeben, so koche man den Harn sammt dem Sediment und filtrire kochend heiss. In der Kochhitze lösen sich etwa im Sediment noch vorhandene harnsaure *Salze* auf, während die Harnsäure ungelöst bleibt. Sie wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, eine Parthie derselben in einem Porzellanschälchen mit etwas mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt. Waren die fraglichen Krystalle in der That Harnsäure, so lösen sie sich unter lebhafter Gasentwicklung auf; die gelbgefärbte Lösung wird vorsichtig bis nahe zur Trockne abgedampft, und dem Rückstand ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab genähert. Alsbald wird, wenn Harnsäure vorhanden war, die characteristische purpurrothe Färbung eintreten. Man lässt erkalten und setzt dem purpurrothen Rückstand etwas Kalilauge zu, wodurch das Roth in ein prächtiges Purpurblau übergeht. Man vermeide bei der angegebenen Reaction jeden Ueberschnss von Ammoniak; sind nur Spuren von Harnsäure vorhanden, so kann dadurch die Reaction missglücken. Am sichersten und schönsten tritt sie in diesem Falle ein, wenn man den mit Ammoniak befeuchteten Glasstab dem Rückstand *nur nähert*, nnd die Ammoniakdämpfe auf den Rückstand hinhaucht oder hinbläst.

Waren ausser der freien Harnsäure im Sediment noch harnsaure Salze vorhanden, so schlagen sich dieselben beim Erkalten des Filtrats nieder, und werden untersucht, wie sogleich angegeben werden soll.

Sedimente von harnsauren Salzen, namentlich aber von harnsaurem Natron, Kalk und Ammoniak sind ungleich häufiger, wie eigentlich harnsaure. Die Sedimente von harnsauren Salzen erscheinen *unter dem Microscop* als vollkommen amorphes Pulver, das harnsaure Natron zuweilen in oben näher beschriebenen eigenthümlichen mit Nadeln igelartig besetzten Kugelformen. Zur näheren Prüfung setze man zu einer auf das Objectgläschen gebrachten Probe des Sediments *Salzsäure*. Bestand es aus harnsauren Salzen, so wird es allmählich verschwinden, und an seiner Stelle werden kleine rhombische Tafeln, auch wohl spindelförmige Krystalle von Harnsäure (*Funke's* Atl. Taf. IV. Fig. 2 u. *Robin et Verdeil* Pl. XI. Fig. 1, Pl. XII. f., Pl. XIII. Fig. 2.) erscheinen. — Man sammle das ganze Sediment auf einem Filter, wasche es mit kaltem Wasser aus, trockne es, und verkohle eine Parthie desselben auf dem Platinblech. War nur harnsaures Ammoniak vorhanden, so wird es *ohne Rückstand* verbrennen (diess scheint jedoch nie der Fall zu sein), bei Gegenwart von harnsaurem Natron oder Kali dagegen eine anschmelzende, Curcumapapier bräunende, mit Säuren aufbrausende Asche zurückbleiben. Eine zweite Parthie

des Sediments erwärme man mit Kalilauge; bei Gegenwart von harnsaurem Ammoniak wird sich Ammoniak entwickeln, erkennbar am Geruch und der Reaction auf feuchtes geröthetes Lakmuspapier. Eine dritte Parthie endlich benütze man zur Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, welche gerade so ausgeführt wird, wie oben angegeben.

2. *Nachweis der Harnsäure in Concretionen.*

Concretionen, welche aus Harnsäure oder harnsauren Salzen bestehen, sind gewöhnlich gelblich, bräunlich, röthlich, von glatter zuweilen auch wohl warziger Oberfläche, und krystallinischem, derbem, concentrisch geschichtetem Bruch. Bei ihrer Prüfung auf Harnsäure und harnsaure Salze verfahre man wie folgt:

Man bringe eine (kleine) Parthie der Concretion auf Platinblech, und blase mit dem Löthrohr darauf. Bestand sie aus reiner Harnsäure, so wird die Kohle unter Entwicklung eines blausäureähnlichen Geruches vollkommen verbrennen. Eine zweite Parthie behandle man in diesem Falle mit Salpetersäure und Ammoniak, und eine dritte Parthie kann man in Kalilauge auflösen, was, falls die Concretion aus reiner Harnsäure bestand, *ohne* Ammoniakentwicklung geschehen wird. Sodann übersättige man die kalische Lösung mit Salzsäure, lasse das Ganze einige Zeit stehen, und untersuche die mittlerweile ausgeschiedene Harnsäure unter dem Microscop.

Bestand die Concretion aus harnsaurem Ammoniak, so wird sie sich gerade so verhalten, wenn man eine Probe verkohlt, und eine andere mit Salpetersäure behandelt, wie Concretionen aus reiner Harnsäure bestehend. Von letzteren kann sie aber leicht dadurch unterschieden werden, *dass sie beim Verbrennen, und noch mehr beim Erwärmen mit Kalihydrat einen merklichen Ammoniakgeruch entwickelt, sich in kochendem Wasser löst, und beim Erkalten wieder daraus niederfällt.* Bestanden die Concretionen aus harnsauren Salzen mit fixer Basis, *so hinterlassen sie beim Glühen ein der jeweiligen Basis entsprechendes kohlensaures Salz*, verhalten sich aber gegen Salpetersäure und Ammoniak wie die obigen. In kochendem Wasser sind sie löslich,

3. *Nachweis der Harnsäure im Harn.*

Die freie Harnsäure ist, wie oben angegeben, in Wasser so gut wie unlöslich, daher kann sie auch *als* freie Harnsäure nicht *aufgelöst* vorausgesetzt werden. In der That findet sie sich im Harn immer an Basen gebunden und saure Salze bildend aufgelöst. Um sie im Harn nachzuweisen, verfährt man wie folgt: 150—300 Grammes Harn versetze man in einem Glascylinder mit Salzsäure (auf 150 Grammes Harn etwa 8 Grammes Salzsäure) und üderlasse durch 24—36 Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit, jedenfalls nach 48 Stunden findet man bei Gegenwart von

Harnsäure die Oberfläche des Harns mit kleinen bräunlich, rothgelb, auch wohl violett gefärbten Kryställchen bedeckt, und ähnliche Kryställchen haben sich am Boden und an den Wänden des Glascylinders angesetzt. Unter dem Microscop untersucht zeigen sie meist Formen wie *Robin et Verdeil* Atl. Pl. XV. Fig. 1. u. 2. zeigt. — Man bringe sämmtliche ausgeschiedene Krystalle auf das Filter trockne, und prüfe mit Salpetersäure und Ammoniak. Wird der Harn statt mit Salzsäure mit Essigsäure versetzt, so scheidet sich die Harnsäure gewöhnlich in Formen aus, die bei *Robin* u. *Verdeil* Pl. XIV. Fig. 2. sich abgebildet finden. Versetzt man frisch gelassenen concentrirten Harn unter dem Microscop mit Salzsäure, so erscheinen bisweilen schon nach wenigen Minuten ganz kleine, zierliche, rhombische stumpfkantige Kryställchen von Harnsäure (*Robin et Verdeil* Atl. Pl. XIII. Fig. 2.)

Will man die Harnsaure in *Vogelharn* oder besser *Vogelexcrementen* nachweisen, so thut man nach meinen Erfahrungen am Besten, die Excremente so lange mit nicht zu concentrirter Kalkmilch zu kochen, als sich noch Ammoniak entwickelt. Man filtrirt kochendheiss, und erhält ein in der Regel nicht mehr wie gewöhnlicher Harn gefärbtes Filtrat, worin sich die Harnsäure an Kalk gebunden findet. Man versetzt mit Salzsäure, und behandelt die nach einiger Zeit ausgesbhiedenen Krystalle wie oben. Auch mit Kalilauge kann man die Excremente ausziehen, erhält aber dann immer eine viel dunklere Flüssigkeit, in welcher neben dem harnsauren Kali noch eine Menge fremdartiger Stoffe aufgelöst sind.

4. *Nachweis der Harnsäure im Blut und in eiweisshaltigen Flüssigkeiten.*

Ist Harnsäure im Blute vorhanden, so ist sie an Basen gebunden in selbem aufgelöst, daher am Besten aus dem Serum nachzuweisen. — Das klare Serum (etwa 4—5 Unzen, je mehr je besser) wird im Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit *Alcohol* vollständig extrahirt, und dann mit *Wasser ausgekocht.* Den wässrigen Auszug (worin sich die Harnsäure finden muss) concentrire man bis auf ein kleines Volumen unter wiederholter Entfernung der sich an der Oberfläche der Flüssigkeit bildenden Häutchen, und setze *Essigsäure* im Ueberschuss zu. Nach einiger Zeit, die natürlich von der Menge der vorhandenen Harnsäure abhängig ist, wird sich die Harnsäure ausscheiden, und ist dann auf die angegebene Weise microscopisch, sowie durch Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak zu prüfen. — Aehnlich verfährt man, wenn die Harnsäure in andern eiweisshaltigen Flüssigkeiten nachzuweisen ist.

§. 101.

2. Kynurensäure.

Zusammensetzung: unbekannt.
Von *Liebig* im Hundeharn entdeckt.

Sehr feine ungefärbte Nadeln, welche im trocknen Zustande sehr locker, seidenglänzend sind und blaues Lakmuspapier röthen. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich die Säure als Pulver ab; in einer Glasröhre erhitzt, schmilzt die Kynurensäure zu einem braunen Liquidum, welches bei fortdauernder Einwirkung der Wärme unter Zurücklassung von einer Spur Kohle vollständig sublimirt. Das Sublimat ist weiss, seidenartig glänzend, krystallinisch; es ist in Alcohol leicht löslich, und durch diese Löslichkeit von der ursprünglichen Säure verschieden.

Die Kynurensäure löst sich in siedender *Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure* und *Salpetersäure*, in letzterer ohne sichtbare Zeichen von Veränderung. *Der Niederschlag, der durch Salzsäure in alkalischen Lösungen der Kynurensäure entsteht, verschwindet bei Zusatz überschüssiger Salzsäure.* Die heiss gesättigten Lösungen in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersuure erstarren nach dem Erkalten zu einem Brei von kurzen, sehr glänzenden Nadeln. In *concentrirter Schwefelsäure* löst sich die Kynurensäure in der Kälte ohne Veränderung auf; beim Erwärmen tritt eine leichte Bräunung ein, und es bewirkt jetzt Zusatz von Wasser einen schön citronengelben amorphen Niederschlag, der zuweilen mit Krystallen von unveränderter Säure gemengt ist.

Die Kynurensäure löst sich leicht in *ätzenden* und in der Wärme in *kohlensauren Alkalien*, in *Kalk-* und *Barytwasser* auf; bei hinreichender Menge verschwindet alle alkalische Reaction. Beim Verdampfen dieser Lösungen erhält man wohl krystallisirte Salze.

Das *Kalksalz* bildet sternförmig vereinigte kurze harte Nadeln, das *Barytsalz* federfahnenförmig vereinigte perlmutterglänzende Blättchen; beide Salze sind in Wasser schwer löslich.

Eine Lösung der Säure in Ammoniak gibt mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen dicken weissen in der Hitze nicht löslichen Niederschlag.

Die Kynurensäure ist in Alcohol und Aether nicht löslich.

Darstellung. Liebig erhielt diese Säure aus dem Absatz, welcher sich zuweilen aus dem Harn von Hunden niederschlägt, durch Auflösen desselben in Kalkwasser, Verdünnen mit Wasser, Erwärmen, Filtriren und Fällung des Filtrats durch Salzsäure.

Nachweis. Kann sich vor der Hand nur auf das Studium der oben angegebenen Eigenschaften gründen. Von der Harnsäure unterscheidet sich die Kynurensäure leicht durch ihre Löslichkeit in Salzsäure*). Sie scheint keinen oder sehr wenig Stickstoff zu enthalten.

*) Die Zukunft muss lehren, ob der von *Robin* et *Verdeil Chimie anatomique* etc. Vol. III. pag. 423 unter dem Namen sel particulier de l'urine de chien beschriebene Absatz aus dem Hundeharn derselbe ist, aus dem *Liebig* die Kynurensäure darstellte. Vgl. *Robin* et *Verdeil:* Pl. XIV. A. B, u. Pl. XLIV. Fig. 2. Aus diesem Absatze stellten sie ebenfalls eine Säure dar, von der sie Pl. XIV. C, D, E, F, G und Pl. XVII. Fig. 4. A, B, C Abbildungen geben. Höchst wahrscheinlich ist diese Säure Kynurensäure.

§. 102.

3. Hippursäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	60,33
		Wasserstoff . .	5,03
		Stickstoff. . .	7,82
		Sauerstoff . .	26,82
			100,00

Formel: $C_{18}H_8NO_5 + HO$.

Die Hippursäure ist ein Bestandtheil des Harns der *Pferde* und vieler anderer *pflanzenfressenden Säugethiere*: des *Rindes*, der *Ziege*, des *Schafes*, des *Hasen* u. s. w., auch im *Blute* des Rindes ist sie nachgewiesen worden. *Neben* Harnsäure ist sie im gesunden und pathologischen Harn des *Menschen* und im Harn von *Testudo graeca* gefunden worden.

Reine Hippursäure erscheint in wohl ausgebildeten, milchweissen, halbdurchsichtigen vierseitigen Prismen mit zwei- oder vierflächiger Endzuspitzung. Die Grundform der Krystalle ist ein verticales rhombisches Prisma. Der Neigungswinkel der Flächen des verticalen Prisma's der Grundform ist = 99° 34′, jener des brachydiagonalen Horizontalprisma's = 94° 50′, der Neigungswinkel des macrodiagonalen Horizontalprisma's beträgt sonach 85° 14′ (*Funke:* Atl. Taf. IV. Fig. 1, *Robin et Verdeil:* Pl. XX., Pl. XXI. Fig. 1, Pl. XLIV. Fig. 1.).

Die Hippursäure ist geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, in kochendem Wasser und Weingeist leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen röthen stark Lakmus. —

Wird die Hippursäure gelinde erhitzt, so schmilzt sie ohne Abgabe von Wasser zu einem ölartigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen milchweissen Masse erstarrt; bei stärkerem Erhitzen entsteht ein krystallinisches Sublimat von Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak, zugleich bilden sich rothe ölige Tropfen, welche einen eigenthümlichen aromatischen Geruch verbreiten, beim Erkalten erstarren, in Wasser unlöslich, aber in Weingeist und Ammoniak löslich sind. Bei noch stärkerer Erhitzung entwickelt sich ein intensiver blausäure- und bittermandelöl-ähnlicher Geruch, und es bleibt als Rückstand eine poröse vollständig verbrennliche Kohle. Wird beim Erhitzen die Temperatur von 250° nicht überschritten, so bilden sich Benzoësäure, durch einen fremden Körper schwach roth gefärbt, Spuren von Blausäure und Stickstoffbenzoyl ($C_{14}H_5N$.).

Mit *Kalkhydrat* im Ueberschuss gemengt und der trocknen Destillation unterworfen liefert die Hippursäure *Benzin* und Ammoniak. Im Rückstand bleibt kohlensaurer Kalk.

Wird die Hippursäure mit *Salpetersäure*, *Salzsäure* oder auch wohl *Oxalsäure* einige Zeit lang (mindestens ½ Stunde) gekocht,

so scheidet sich nach dem Erkalten *Benzoësäure* aus, in der Lösung befindet sich *Leimzucker* an die angewandte Säure gebunden.

Mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* erhitzt, liefert die Hippursäure *Kohlensäure*, *Ammoniak* und *Benzoësäure*, mit *Bleihyperoxyd Benzamid*, Kohlensäure und Wasser.

Wird neben Bleihyperoxyd ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure angewendet, so bildet sich *Hipparaffin:* $C_{16}H_8NO_2$.

Wird *Hippursäure* in *Salpetersäure* gelöst und *Stickstoffoxydgas* in die Lösung geleitet, so entwickelt sich Stickstoff und in der Lösung bleibt *Benzoglycinsäure:* $C_{18}H_7O_7 + HO$.

In gährenden und faulenden Flüssigkeiten zersetzt sich die Hippursäure in *Benzoësäure* und andere Producte.

Dagegen wird *Benzoësäure* innerlich genommen im Organismus in *Hippursäure* umgesetzt. *Nitrobenzoësäure* verwandelt sich im Organismus in *Nitrohippursäure:* $C_{18}H_8N_2O_{10}$.

Die *Nitrohippursäure* erhält man auch künstlich aus der Hippursäure durch Behandlung derselben mit einer Mischung von *rauchender Salpetersäure* und *Schwefelsäure*.

Mit Basen bildet die Hippursäure krystallisirbare *Salze*, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die Verbindungen mit Metalloxyden sind schwerlöslich. Wird die Lösung eines hippursauren Salzes mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich je nach der Concentration der Lösung früher oder später die Hippursäure in deutlichen langen Nadeln aus. Beim Glühen hinterlassen die hippursauren Salze theils kohlensaure Salze, theils Oxyde und Metalle.

Hippursauren Kalk bilden *Robin* und *Verdeil* ab. Vgl. Atl. Pl. XXI. Fig. 2. 3, Pl. XXII. Fig. 1. (Im Pferdeharn ist die Hippursäure an Kalk gebunden.)

Darstellung. Frischer Pferde- oder Kuhharn (wenigstens sollte man immer 4—6 Mass in Arbeit nehmen) wird mit überschüssiger *Kalkmilch* versetzt und einige Minuten lang gekocht. Die heisse Flüssigkeit wird colirt und die klare, hippursauren Kalk enthaltende Lösung so rasch wie möglich bis auf den sechsten bis achten Theil oder, wenn der Harn sehr wässrig war, auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens eingekocht und mit *Salzsäure* übersättigt. Die dadurch ausgeschiedene, röthlich oder gelblich gefärbte Hippursäure sammelt man auf einem Colatorium, presst aus, kocht abermals mit Kalkmilch, colirt, fällt durch Salzsäure und erhält nun eine nur schwach gefärbte Hippursäure, die man auf einem Filter sammelt. Man löst sie zur vollständigen Reinigung in kochendem Wasser, setzt während des Kochens gut ausgeglühte Thierkohle zu, erhält noch einige Minuten im Kochen, und filtrirt heiss. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Hippursäure in vollkommen weissen, halbdurchsichtigen, wohlausgebildeten langen Nadeln aus. Durch Verdunsten der Mutterlauge

können noch mehr Krystalle erhalten werden. — Aus *faulem* Harn erhält man keine Hippursäure, sondern Benzoësäure.

Nachweis. Ist die Hippursäure einmal rein dargestellt, so kann sie mit einer andern Säure wegen ihres characteristischen Verhaltens nicht leicht verwechselt werden. Höchstens wäre der Fall denkbar, dass man im ersten Augenblick nicht im Klaren wäre, ob man es mit *Benzoësäure* oder *Hippursäure* zu thun hat. Man verfahre dann wie folgt: Man bringe etwas der ausgeschiedenen Säure unter das Microscop; hat man Benzoësäure vor sich, so wird man tafelförmige, vielfach über einander geschobene, auch wohl mit zwei gegenüberstehenden Winkeln an einander gereihte Krystalle beobachten, hat man es dagegen mit Hippursäure zu thun, so erscheinen unter allen Umständen Prismen mit dem oben näher erörterten Habitus. Einen andern Theil der fraglichen Säure bringe man dann in eine vollkommen trockene Proberöhre und erhitze langsam; bei Gegenwart von Hippursäure werden sich die erwähnten öligen, rothen Tropfen, so wie der deutlich blausäureartige Geruch zeigen, während an den Wandungen sich ein Sublimat bildet, da hingegen die Benzoësäure sich unzersetzt unter Entwicklung dichter weisser, im Schlunde kratzender Dämpfe verflüchtigt.

Weitere Anhaltspunkte für die Unterscheidung sind noch folgende: Hippursäure ist in *Aether* schwerer löslich wie Benzoësäure, sie fällt, aus Lösungen durch stärkere Säuren niedergeschlagen, immer gleich in Nadeln nieder, Benzoësäure in Schüppchen; letztere bildet überdiess anfänglich meist eine milchige Flüssigkeit. Beim raschen Verdampfen einer sauren Flüssigkeit, die Benzoësäure enthält, sublimirt diese gewöhnlich an das Papier, womit die Schale bedeckt ist, was natürlich Hippursäure nicht thut; — endlich kann man seine Zweifel noch dadurch beseitigen, dass man die qualitative Stickstoffprobe (siehe §. 10.) vornimmt. Diese wird bei Huppursäure ein positives, bei Benzoësäure ein negatives Resultat geben. —

Eine Verwechslung mit Harnsäure ist, abgesehen von der Krystallform und dem Verhalten der letzteren zu Salpetersäure, schon wegen der Löslichkeit der Hippursäure in Wasser, Alcohol und Aether nicht möglich.

Will man *geringe Mengen* von Hippursäure in thierischen Flüssigkeiten nachweisen, so dampfe man die möglichst frische Flüssigkeit im Wasserbad bis zur Syrupsconsistenz ab, erschöpfe den Rückstand mit Alcohol von 0,83, und versetze den alcoholischen Auszug während man ihn der Verdunstung auf dem Wasserbade überlässt, mit einer Lösung von Oxalsäure. Der alcoholische Auszug wird bis zur Syrupsconsistenz abgeraucht, und der Rückstand mit alcoholhaltigem Aether vollständig ausgezogen. Der ätherische Auszug wird nun vorsichtig verdunstet, und der Rückstand, zur Entfernung der etwa vorhandenen und natürlich im

ätherischen Extracte befindlichen Fette mit Wasser versetzt; man kocht und filtrirt kochendheiss. Scheiden sich beim Erkalten keine Krystalle von Hippursäure aus, so concentrire man, und überlasse, am Besten auf einem Uhrglase, der freiwilligen weiteren Verdunstung. Wenn auch die Menge der vorhandenen Hippursäure sehr gering war, werden sich dann die Krystalle derselben zeigen, welche unter dem Microscop und, so weit das Material reicht, auch noch chemisch weiter zu prüfen sind.

§. 103.

4. Glykocholsäure. Cholsäure. (Gmelin.)

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff .	67,09
		Wasserstoff .	9,25
		Stickstoff . .	3,01
		Sauerstoff . .	20,65
			100,00

Formel: $C_{52} H_{42} N O_{11} + HO$.

Die Cholsäure ist ein wesentlicher Bestandtheil der Galle der meisten Thiere und darin präformirt an Natron gebunden enthalten. Da sie bei ihrer Zersetzung durch kaustische Alkalien in Cholalsäure und Leimzucker zerfällt, und sohin als eine mit Leimzucker gepaarte Cholalsäure betrachtet werden kann, hat man sie auch *Glycocholsäure* genannt.

Die Glykocholsäure rein dargestellt bildet feine, weisse Nadeln, bei denen man selbst unter dem Microscop bei 300facher Vergrösserung kaum einen Durchmesser bemerkt, und die auf einem Filter gesammelt, feucht sehr voluminös, beim Trocknen sehr zusammenschrumpfen und das Papier als ein dünnes seidenglänzendes Blatt bedecken. *Funke*, Atl. Taf. IV. Fig. 6. Die Glykocholsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, löst sich leicht in Weingeist, wenig in Aether. Die kalte wässrige Lösung schmeckt süss und etwas bitter und röthet Lakmus. Aus der alcoholischen Lösung krystallisirt sie beim Verdunsten *nicht*, sondern scheidet sich als harzähnliche Masse aus, dagegen setzt sie sich aus der mit Wasser vermischten alcoholischen Lösung in Krystallen ab.

In concentrirter kalter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure ist die Glykocholsäure ohne Zersetzung löslich. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie, kocht, bräunt sich unter Ausstossung nur schwach weihrauchähnlich riechender Dämpfe, fängt Feuer, brennt mit leuchtender russender Flamme, und hinterlässt eine ziemlich schwer verbrennliche Kohle.

Die Glykocholsäure bildet mit Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Salze; die Verbindungen derselben mit schweren Metalloxyden sind, mit Ausnahme des glykocholsauren Silberoxyds, in Wasser unlöslich.

Das *glykocholsaure Natron* ist ein Bestandtheil der sogenannten krystallisirten Galle und scheidet sich aus alcoholischer Lösung durch Zusatz von Aether in grossen glänzend weissen wawellitähnlichen Drusen und strahlenförmig gruppirter Nadeln ab. Unter dem Microscop erscheint das glykocholsaure Natron wie *Funke*, Atl. Taf. V. Fig. 1. u. *Robin et Verdeil*, Atl. Pl. XXXIX. Fig. 3. S. T. u. Pl. XL. Fig. 1. A., B., F., K., R. zeigt. — Aus wässriger und weingeistiger Lösung ist das glykocholsaure Natron nicht krystallisirbar. Beim Erhitzen schmilzt es, brennt mit russender Flamme und hinterlässt eine cyanhaltige Asche.

Die wässrige Lösung der glykocholsauren Alkalien wird durch *Chlorbaryum nicht, wohl aber durch Kupfer-, Blei- und Eisenoxydsalze gefällt.*

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst, beim Erkalten aber wieder krystallinisch ausscheidet.

Versetzt man die wässrige Lösung glykocholsaurer Salze mit *Säuren, selbst Essigsäure*, so fällt ein harzartiger Niederschlag zu Boden, der sich nach längerem Stehen, rascher nach Zusatz von Aether in wawellitartige Krystalle verwandelt.

Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit *Wasser*, so wird sie darin völlig unlöslich, und es scheiden sich Bruchstücke von sechsseitigen Tafeln aus: *Paracholsäure.*

Wird Glykocholsäure längere Zeit mit *Barytwasser* gekocht, so zerfällt sie in *Cholalsäure* und *Leimzucker.* Mit concentrirter *Schwefel- oder Salzsäure* gekocht verwandelt sie sich in *Choloidinsäure* und *Leimzucker.* Mit *Schwefelsäure* und *Zucker* versetzt gibt sie, sowie alle der Galle angehörenden Säuren, die bereits bei der Cholalsäure beschriebene *prächtig purpurrothe Färbung.* Statt des Zuckers kann man auch Essigsäure anwenden.

Darstellung. Frische Ochsengalle, sowie sie aus der Blase kömmt, wird mit Bleizuckerlösung vermischt, der entstandene gelbe, flockige Niederschlag abfiltrirt, mit kochendem Alcohol von 85% behandelt, dann heiss filtrirt, so dass man eine concentrirte Lösung des Bleisalzes erhält, und in die noch warme Lösung so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, als sich noch Schwefelblei ausscheidet. Man filtrirt dieses ab und wäscht es mit viel Wasser aus, welches man in das alcoholische Filtrat fliessen lässt. Das Waschwasser fliesst bald milchig ab und zuletzt trübt sich auch der Alcohol, worauf man die Mischung am Besten in einer zugekorkten Flasche ruhig stehen lässt. Nach 12—24 Stunden hat sich eine krystallinisch aussehende weisse Masse abgesetzt, die man auf ein Filter wirft und mit Wasser auswäscht. Sodann kocht man sie mit Wasser und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Paracholsäure, während sich aus dem Filtrat beim Erkalten die Glykocholsäure in feinen, weissen Nadeln ausscheidet.

Nachweis beruht auf ihrer Reindarstellung und dem Studium

ihrer Eigenschaften, was jedoch eine entsprechende Menge von Material voraussetzt. Verwechselt könnte die Glykocholsäure höchstens mit der Cholalsäure werden, abgesehen aber von dem Stickstoffgehalt der ersteren, unterscheiden sich beide durch ihre Krystallform; die Cholalsäure bildet immer grössere, wohl ausgebildete, gewöhnlich tetraëdrische Krystalle, während die Glykocholsäure sich nur in *sehr* feinen, weissen Nadeln ausscheidet, die getrocknet zusammenhängende seidenglänzende blättrige Massen bilden. Endlich ist der cholalsaure Baryt krystallisirbar, der cholsaure hingegen amorph. Von der Choleinsäure und der Choloidinsäure ist die Glykocholsäure eben durch ihre Krystallisirbarkeit schon genügend unterschieden, da die letztgenannten Säuren vollkommen amorph sind. Die Reaction mit Zucker und Schwefelsäure hat die Glykocholsäure mit allen übrigen aus der Galle abstammenden Säuren gemein, dieselbe kann daher nicht zur Erkennung der Glykocholsäure als solcher benützt werden.

§. 104.

5. Taurocholsäure. Choleinsäure.

Zusammensetzung. In 100 Th.	Kohlenstoff . .	62,52
	Wasserstoff . .	9,02
	Stickstoff . . .	2,81
	Schwefel . . .	3,21
	Sauerstoff . .	22,44
		100,00

Formel: $C_{52} H_{45} N S_2 O_{14}$. *)

Die *Taurocholsäure* kann als eine mit Taurin gepaarte Cholalsäure betrachtet werden und findet sich ausser in der Galle des Rindes wahrscheinlich auch in jener des Menschen, des Fuchses, des Bären, Hammels, Hundes, Wolfs, der Ziege, einiger Vögel und Süsswasserfische, des Frosches, und der Schlangen.

Die Taurocholsäure vollkommen rein darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen; so wie man sie bisher erhalten hat, stellt sie ein weisses, vollkommen amorphes, äusserst hygroscopisches und intensiv bitter schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich ist. Die Lösungen der Taurocholsäure reagiren deutlich sauer. Wird sie auf dem Platinblech erhitzt, so bläht sie sich auf, bräunt und entzündet sich, mit russender Flamme brennend. Die Kohle verbrennt ohne Asche zu hinterlassen.

Wird Taurocholsäure in Pulverform längere Zeit der Luft ausgesetzt, so löst sie sich nicht mehr vollkommen in Wasser auf,

---

*) Formel und procentische Zusammensetzung sind nicht durch Analyse, sondern durch synthetischen Calcul erschlossen.

Die rationelle Formel dieser Säure wäre $C_4 H_6 N S_2 O_5 . C_{48} H_{39} O_9$, d. h. Cholalsäure + Taurin — 1 Aequ. Wasser.

auch in wässriger Lösung zersetzt sie sich bald, und aus der weingeistigen Lösung scheidet sich nach einer gewissen Zeit *Taurin* aus.

Taurinsäure mit *Mineralsäuren* gekocht zerfällt in *Taurin* und *Choloidinsäure;* mit *Alkalien* längere Zeit in der Siedhitze behandelt in *Taurin* und *Cholalsäure* (siehe d.).

Mit *Schwefelsäure* und *Zuckerlösung* gibt sie die mehrfach erwähnte purpurrothe Färbung. Die Taurocholsäure bildet mit Basen Salze, und ist höchst wahrscheinlich *als Salz,* und zwar als *taurocholsaures Natron* neben glykocholsaurem Natron in der Galle enthalten. Die Verbindungen der Taurocholsäure mit Alkalien sind sämmtlich in Wasser und Alcohol leicht löslich, in Aether aber unlöslich. Sie sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben, und ziemlich hygroscopisch. *Längere Zeit mit Aether in Berührung gelassen verwandeln sie sich der ganzen Masse nach in strahlig gruppirte Krystalle.* Ihre wässrigen Lösungen schmecken süsslich bitter, beim Stehen an der Luft verändern sie sich nicht, wenn sie *vollkommen* rein sind.

Beim Erhitzen schmelzen sie und verbrennen mit leuchtender russender Flamme, aus ihrer alcoholischen Lösung scheidet Kohlensäure kein Alkali ab.

Die wässrige Lösung der taurocholsauren Salze wird durch *Säuren* nicht gefällt.

Caustische Alkalien bewirken darin eine Fällung, *nicht aber* schwefelsaure Alkalien und Chlormetalle.

Basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt einen pflasterartigen Niederschlag, der in kochendem Wasser, noch besser aber in kochendem Alcohol löslich ist. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag ebenfalls wieder auf.

Auch von *Zinnchlorür* und *salpetersaurem Quecksilberoxydul* werden die Lösungen der taurocholsauren Salze gefällt, *nicht* aber von *Silberoxydsalzen, neutralem essigsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd, Baryt-, Kalk- und Magnesiasalzen. Eisenchlorid* erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag.

Ueberlässt man die Lösung eines taurocholsauren Alkali's unter Zusatz von etwas Schleim etc. bei mittlerer Temperatur längere Zeit sich selbst, so wird sie zersetzt. Essigsäure erzeugt dann einen pflasterartigen Niederschlag von *Choloidinsäure* oder je nach der Periode der Zersetzung von Cholalsäure (siehe d.) und in der Flüssigkeit ist Taurin gelöst. Dieselbe Zersetzung erleidet die gereinigte, d. h. von Schleim, Farbstoffen, und Fetten befreite Galle selbst, nach Zusatz eines Ferments, und die Galle so wie sie aus der Blase kömmt.

Darstellung. Rindsgalle wird durch Bleizucker vollkommen ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat durch mit etwas Ammoniak versetztes *basisch-essigsaures Bleioxyd* so lange vermischt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird mit kohlensaurem Natron behandelt, das entstandene kohlensaure Bleioxyd abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbad zur

Trockne gebracht, und mit Alcohol ausgezogen. Auf Zusatz von Aether zur alcoholischen Lösung entsteht ein harzig-öliger Niederschlag von choleinsaurem Natron mit Salzen etc. Man löst in wenig Wasser, fällt mit essigsaurem Silberoxyd, filtrirt, versetzt das Filtrat mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, zersetzt den in Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab, und verdunstet das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur, oder noch besser unter der Luftpumpe über Schwefelsäure.

Nachweis. Aus der angegebenen Darstellungsmethode der Taurocholsäure, die überdies nicht einmal ein chemisch-reines Präparat liefert, ergibt sich leicht, dass *zur Erkennung* der Taurocholsäure ihre Darstellung ein sehr umständliches, und ausserdem nur da anwendbares Mittel wäre, wo reichliche Quantitäten von Material zu Gebot stehen. Ist die Frage zu entscheiden, ob die Galle irgend eines Thieres, oder eine gallehaltige Flüssigkeit überhaupt Taurocholsäure enthält, so ist ein einfacheres Mittel zur Entscheidung dieser Frage durch das Verhalten derselben *zu Bleioxydsalzen* und *durch ihre Zersetzungsproducte* gegeben. Entsteht in der fraglichen Galle oder gallehaltigen Flüssigkeit, nachdem selbe durch *Bleizucker* ausgefällt worden, auch durch *Bleiessig* noch ein Niederschlag, so spricht diess für die Gegenwart der Taurocholsäure. Die Vermuthung wird aber zur Gewissheit, wenn die zu prüfende Galle, *mit Säuren längere Zeit gekocht*, *Choloidinsäure* und *Taurin* liefert, und die gleiche Zersetzung erleidet, wenn sie mit etwas Schleim oder einem andern passenden Gährungserreger längere Zeit bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen in die gedachten Zersetzungsproducte zerfällt. Das Taurin ist durch seine Krystallform so ausgezeichnet, dass es mittels des Microscops mit ziemlicher Sicherheit auch da noch erkannt zu werden vermag, wo nur höchst geringe Mengen desselben vorhanden sind. Die Gegenwart des Taurins ist für das Vorhandengewesensein der Choleinsäure insoferne beweisend, als das Taurin *nur* aus der *schwefelhaltigen* Choleinsäure entstehen kann, und daher kann man in einer rein dargestellten, von schwefelsauren Salzen getrennten Galle auch dann Choleinsäure annehmen, wenn sie, auf Schwefel geprüft, die Gegenwart dieses Elementes ergibt.

Wie man zu verfahren hat, um das Taurin darzustellen und nachzuweisen, ist beim Taurin §. 63. angegeben.

§. 105.

6. Hyocholinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	70,28
		Wasserstoff. .	9,33
		Stickstoff . .	3,04
		Sauerstoff . .	17,35
			100,00

Formel: $C_{45} H_{43} N O_{10}$. Wasserfrei.

Die Hyocholinsäure ist bis nun nur in der Galle der Schweine gefunden worden, und besitzt in ihren äussern Characteren, so wie auch in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Choloidinsäure. Sie unterscheidet sich von letzterer nur durch ihren *Stickstoffgehalt*, *durch ihr Verhalten gegen Salpeter- und Schwefelsäure, und durch das Verhalten ihrer Alkalisalze gegen schwefelsaure Salze und Chlormetalle.*

Mit concentrirter *Salpeter*- oder *Schwefelsäure* längere Zeit gekocht liefert die Hyocholinsäure *Leimzucker* und eine stickstofffreie harzartige Säure.

Die hyocholinsauren Alkalien werden ferner durch schwefelsaures Natron und durch Salmiak, sowie durch andere schwefelsaure und Chlor-Verbindungen gefällt, während die choloidinsauren Alkalien dadurch nicht gefällt werden.

Mit Zucker und Schwefelsäure gibt auch die Hyocholinsäure die mehrerwähnte purpurrothe Färbung.

Die Verbindungen der Hyocholinsäure mit Basen verhalten sich den choloidinsauren ganz ähnlich.

Darstellung. Frische Schweinegalle wird mit Glaubersalzlösung gefällt, der Niederschlag: hyocholinsaures Natron, in absolutem Alcohol gelöst, die Lösung durch Knochenkohle entfärbt, und durch Aether aus der alcoholischen entfärbten Lösung das *reine* hyocholinsaure Natron niedergeschlagen. Dieses wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, der Niederschlag in Alcohol gelöst, und daraus durch Wasser die Säure präcipitirt.

Nachweis — beruht auf der Reindarstellung des hyocholinsauren Natrons oder der Hyocholinsäure. Wie die Hyocholinsäure von der Choloidinsäure unterschieden wird, wurde bereits angegeben. Zur vollkommenen Sicherheit wäre nöthigenfalls die Elementaranalyse auszuführen.

§. 106.

Nachweis der Galle überhaupt in thierischen Flüssigkeiten.

Bei verschiedenen pathologischen Zuständen des menschlichen Körpers finden sich nicht selten *geringe Mengen von Galle*, d. h. eigentlichen Gallenbestandtheilen, in thierischen Flüssigkeiten, in welchen sich im Normalzustande keine Spur derselben entdecken lässt, — im Blute, in andern serösen Flüssigkeiten, im Harn, u. s. w.

Um in solchen Fällen die Gegenwart von Gallenbestandtheilen nachzuweisen, — ein Nachweis, der von pathologisch-diagnostischer Bedeutung sein kann, — kennen wir keinen sichereren Weg, als die sogenannte *Pettenkofer'sche Gallenprobe*, d. h. die durch Einwirkung von Zucker (oder Essigsäure) und Schwefelsäure auf *alle wesentlichen* Gallenbestandtheile *ohne* Ausnahme hervorgebrachte prächtig purpurrothe Färbung, eine Reaction, welche bei Beobachtung der nöthigen Cautelen auch da noch mit Sicherheit eintritt, wo es sich um Spuren handelt.

Sind Gallenbestandtheile im *Blute* oder in andern *eiweisshaltigen* Flüssigkeiten nachzuweisen, so ist es unumgänglich nothwendig, die eiweissartigen Körper vollkommen ausser Spiel zu bekommen, da diese mit Zucker und Schwefelsäure eine ähnliche Färbung geben wie Galle. — Hat man es mit Blut zu thun, so nimmt man eine Parthie des Serums, setzt einen bis zwei Tropfen Essigsäure zu, verdampft im Wasserbad zur Trockne, und erschöpft den Rückstand mit Alcohol von 0,83. Sind andere eiweisshaltige Flüssigkeiten zu untersuchen, so kann man auch, wenn der Eiweissgehalt nicht zu bedeutend ist, die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Essigsäure in der Kochhitze coaguliren, das Filtrat zur Trockne verdampfen, und wie oben mit Alcohol erschöpfen.

In beiden Fällen wird nun der alcoholische Auszug im Wasserbad bis nahe zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, in eine Proberöhre gebracht, und mit 2—3 Tropfen einer Zuckerlösung (1 Th. Zucker auf 4 Th. Wasser) vermischt. Ist diess geschehen, se setzt man reine concentrirte, *namentlich von schwefliger Säure freie* Schwefelsäure tropfenweise mit der Vorsicht zu, dass durch einen zu raschen Zusatz der Säure nicht etwa die Temperatur des Gemisches viel über 50° C. steigt. *Bei Gegenwart von Galle wird sich die Flüssigkeit anfänglich trüben, dann wieder klar und zugleich gelb, bald darauf aber blass kirschroth, dunkel carminroth, und endlich prächtig purpurviolett werden.* Wenn die angegebene Reaction *nicht augenblicklich* eintritt, so darf man noch nicht auf die Abwesenheit der Galle schliessen, sondern man muss die Röhre ruhig hinstellen, und einige Zeit zuwarten, da die erwähnte Färbung, namentlich bei zu vorsichtigem Zusatz der Säure, oft erst nach einigen Minuten, ja noch später eintritt. — Hat man Grund, nur Spuren von Galle in einer Flüssigkeit vorauszusetzen, und enthält das alcoholische Extract viele färbende Substanzen, so kann man die Reaction auch auf einem geräumigen *Uhrglase* vornehmen, wo dann die Färbung besonders deutlich wird, wenn man das Uhrglas auf einen Bogen weisses Papier stellt und *von oben* durchsieht.

Sind Gallenbestandtheile *im Harn* nachzuweisen, so kann man, wenn derselbe *kein Eiweiss* enthält, die Reaction mit dem ursprünglichen Harn vornehmen, besser ist es jedoch immer, den alcoholischen Auszug anzuwenden und genau wie oben zu verfahren. Enthält der Harn Eiweiss, so ist dieses vorher durch Coagulation, unter vorgängigem Zusatz von etwas Essigsäure, zu entfernen.

Hat man endlich in festen oder breiartigen Stoffen, z. B. *Excrementen*, Galle zu suchen, so kann man diese ebenfalls mit Alcohol extrahiren und wie oben weiter verfahren. Zuweilen dürfte es jedoch zweckmässiger sein, vorher die Substanz im Wasserbad zur Trockne zu bringen und erst dann mit Alcohol u. s. w. zu behandeln.

Immer aber muss man' darauf Rücksicht nehmen, die Fette möglichst ausser Spiel zu bekommen, da die Oelsäure namentlich, mit Zucker und Schwefelsäure, eine ähnliche Reaction gibt.

Bei der Anstellung der Reaction erinnere man sich ferner, dass durch dieselbe *nur die wesentlichen Bestandtheile der Galle*, d. h. die in der Galle präformirt vorhandenen eigenthümlichen Säuren und ihre Salze, sowie die durch Zersetzung daraus entstehenden *Säuren* (Cholalsäure und Choloidinsäure), *nicht aber Taurin, Gallenfarbstoff und Cholestearin nachgewiesen werden können*, mit welch letzteren Stoffen die erwähnte Färbung durchaus nicht eintritt. Da es nicht selten vorkömmt, dass Aerzte in diesen Irrthum verfallen, und namentlich Gallenfarbstoff als nicht vorhanden annehmen, wenn die Flüssigkeit mit Zucker und Schwefelsäure die Färbung nicht gibt, so sei wiederholt darauf aufmerksam gemacht, *dass Gallenfarbstoff nur durch Salpetersäure* (siehe §. 39.), die *eigentlichen Gallenstoffe hingegen nur durch Zucker und Schwefelsäure nachgewiesen werden können.* Häufig sind in einer Flüssigkeit nur Gallenfarbstoff, nicht minder häufig nur eigentliche Gallenstoffe vorhanden, man prüfe daher auf beide die Flüssigkeit in angegebener Weise. Sind Gallenfarbstoff und eigentliche Galle gleichzeitig zugegen, so werden sich beide ohne Schwierigkeit nachweisen lassen, indem man einen Theil derselben mit *Salpetersäure* und einen zweiten mit *Zucker* und *Schwefelsäure* prüft. Nur selten dürfte es der Fall sein, dass die Menge der in einer thierischen Flüssigkeit vorhandenen Gallenstoffe so beträchtlich wäre, um durch weitere Versuche die Frage zur Entscheidung zu bringen, welche der Gallensäuren vorhanden sind. Wäre die Menge des Materials dagegen hinreichend erachtet, so dürfte man am Zweckmässigsten folgenden vcn *Lehmann* angegebenen Weg einschlagen:

Hat man sich durch die Reaction mit Zucker und Schwefelsäure von der Gegenwart von Gallenstoffen überhaupt überzeugt, so versetze man den durch starken Alcohol erhaltenen Auszug allmählich mtt dem 8—12 fachen Volumen Aether und lasse das Gemisch 24—48 Stunden stehen; nach Verlauf dieser Zeit ist die Trübung verschwunden und ein Sediment entstanden, welches entweder flockig und klebrig ist (Eiweiss, Extractivstoffe u. dgl.), oder eine harzähnliche oder halbflüssige, zähe Masse darstellt (taurocholsaures oder choloidinsaures Alkali), oder endlich aus mehr oder weniger grossen, mit blossem Auge wahrnehmbaren Büscheln wohl ausgebildeter Krystalle besteht, die entweder cholalsaures oder glykocholsaures Natron sind. Zeigen die Krystalle unter dem Microscop oder der Loupe die Gestalt sechsseitiger Säulen mit einer einzigen sehr schrägen Abstumpfungsfläche, und gibt ihre wässrige Lösung mit Zucker und Schwefelsäure die Gallenreaction, so ist an der Gegenwart der Glykocholsäure nicht zu zweifeln. — Um zu ermitteln, ob neben der Glykocholsäure

dann noch andere Säuren zugegen sind, versetze man die durch Aether ausgeschiedene Masse mit Schwefelsäure und behandle mit Aether, worin vorhandene Cholalsäure aufgelöst wird, während Choloidinsäure, Taurocholsäure und Glykocholsäure (letztere grossentheils) ungelöst bleiben. Im ätherischen Auszug erkennt man die Cholalsäure durch ihre Krystallform, im Rückstand die Taurocholsäure durch ihre Unfähigkeit zu krystallisiren, und dadurch, dass sie bei der Zersetzung mit Säuren Taurin liefert. Die Choloidinsäure erkennt man an ihrer harzigen Beschaffenheit und der Eigenschaft der wässrigen Lösung ihrer Verbindungen, durch Säuren zerlegt zu werden, indem sich harzartige Choloidinsäure ausscheidet.

§. 107.

7. Inosinsäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	32,79
		Wasserstoff . .	3,82
		Stickstoff . . .	15,30
		Sauerstoff . . .	48,09
			100,00

Formel: $C_{10} H_6 N_2 O_{10} + HO$.

Die Inosinsäure wurde bis nun nur in den Flüssigkeiten des Fleisches und zwar in sehr geringer Menge gefunden.

Syrupöse Flüssigkeit, die durch Alcohol in eine feste, harte, aber nicht krystallinische Masse verwandelt wird, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alcohol und Aether, röthet Lakmus stark, schmeckt angenehm fleischbrühartig, zersetzt sich beim Erhitzen, zum Theil schon beim Sieden der Lösung.

Die Inosinsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, wovon die inosinsauren Alkalien krystallisirbar, in Wasser löslich sind und beim Erhitzen auf Platinblech einen starken und angenehmen Geruch nach gebratenem Fleische verbreiten.

Darstellung. Die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus welcher das Kreatin auskrystallisirt ist (vgl. §. 58), wird allmählich mit Alcohol versetzt, bis sie sich milchig trübt, worauf sich nach einigen Tagen gelbe oder weisse, körnige, blättrige oder nadelförmige Krystalle von inosinsaurem Kali und Baryt mit eingemengtem Kreatin absetzen. Zu der heissen, wässrigen Lösung dieser Krystalle wird Chlorbaryum gesetzt, worauf nach dem Erkalten inosinsaurer Baryt sich abscheidet. Durch Zerlegung dieses Salzes mit Schwefelsäure oder des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff wird die Säure rein erhalten.

Nachweis: kann sich bei den unvollständigen Kenntnissen über diese Säure *nur* auf die Elementaranalyse des Barytsalzes oder eines andern, dessen Zusammensetzung bekannt ist, stützen.

Der inosinsaure Baryt enthält 30,51 $^0/_0$ Baryt.

§. 108.

8. Lungensäure.

Zusammensetzung: unbekannt.

Die Lungensäure ist bis nun ausschliesslich aus dem Lungengewebe dargestellt worden.

Schiefe rhombische ausserordentlich glänzende und stark lichtbrechende Säulen (*Funke:* Atl. Taf. V. Fig. 3, *Robin et Verdeil:* Pl. XXXV. Fig. 4, Pl. XXXVI. Fig. 1, Pl. XXXVII.). — Auf 100° erhitzt, verlieren sie kein Krystallwasser, bei höherer Temperatur zerspringen und schmelzen sie, und zersetzen sich unter Bildung brenzlicher Producte; es bleibt eine vollkommen verbrennliche Kohle zurück.

Die Lungensäure ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem, aber löslich in siedendem Alcohol, sie ist unlöslich in Aether. Sie enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen, und bildet mit Basen krystallisirbare Salze.

Das *lungensaure Natron* krystallisirt im selben System wie die Säure, nur schwieriger; es ist sehr löslich in Wasser, und schiesst aus der wässrigen Lösung erst nach beinahe völligem Verdunsten des Wassers an. In Alcohol ist es weniger löslich wie die Säure, und durch Zusatz von Aether zur alcoholischen Lösung wird es harzartig gefällt. In der Lunge ist die Lungensäure wahrscheinlich an Natron gebunden.

Darstellung. Lungengewebe wird sehr fein zerhackt, dann mit kaltem destillirten Wasser zerrieben, und hierauf die deutlich saure Flüssigkeit ausgepresst. Sie wird im Wasserbade, um das Albumin zu coaguliren, erhitzt, nach dessen Abscheidung sie nun viel saurer wird, mit Barytwasser neutralisirt und im Wasserbade eingedampft. Wenn sie auf $^3/_4$ ihres ursprünglichen Volumens concentrirt ist, wird sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, wodurch ein voluminöser Niederschlag entsteht. Das überschüssig zugesetzte schwefelsaure Kupferoxyd wird durch Zusatz von etwas Schwefelbaryum entfernt, wobei sich schwefelsaurer Baryt und Schwefelkupfer niederschlagen. Die filtrirte Flüssigkeit concentrirt man bis zur Syrupsconsistenz, wobei sich schwefelsaures Natron abscheidet, man behandelt dann das Ganze mit siedendem Alcohol, der mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt die Lungensäure beim Erkalten. Zusatz von etwas Aether zur alcoholischen Lösung befördert die Krystallisation.

Nachweis. So lange die Lungensäure nicht besser gekannt ist, lassen sich Regeln zu ihrem Nachweise nicht geben.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den abgehandelten stickstoffhaltigen, dem Thierreich eigenthümlichen Säuren ist die

Harnsäure durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure bei Weitem am Schärfsten characterisirt; in der That lassen sich auf diese Weise ganz geringe Spuren nachweisen. Die *Kynurensäure* unterscheidet sich von der Harnsäure durch ihre Löslichkeit in Salzsäure. Die *Hippursäure* ist besonders durch ihr Verhalten in der Wärme, ihre Krystallform und ihre Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet, — die *Gallensäuren* hingegen können *collective* durch die Reaction mit Zucker und Schwefelsäure erkannt werden. Die Erkennung der *einzelnen* Säuren der Galle gründet sich theils auf ihre Krystallisirbarkeit oder Nichtkrystallisirbarkeit und ihre Löslichkeitsverhältnisse, theils auf ihre Zersetzungsproducte. *Glykocholsäure* liefert Glycin und Cholalsäure, *Taurocholsäure* mit Säuren Choloidinsäure und Taurin, mit Alkalien Cholalsäure und Taurin. Die *Hyocholinsäure* unterscheidet sich von der Choloidinsäure durch ihren Stickstoffgehalt, und das Verhalten der hyocholinsauren Alkalien gegen schwefelsaure Salze und Chlormetalle. Die *Inosinsäure* steht bis nun noch sehr isolirt und ist nicht vollkommen studirt. Noch mehr gilt diess von der *Lungensäure*.

B. Dem Thierreich nicht eigenthümliche stickstoffhaltige Säuren

Bis nun vermögen wir unter dieser Ueberschrift nur *eine* Säure abzuhandeln, die —

§. 109.

Schwefelblausäure.

Zusammensetzung.	In 100 Th.	Kohlenstoff . .	20,34
		Wasserstoff . .	1,69
		Stickstoff . .	23,73
		Schwefel . .	54,24
			100,00

Formel: (Cy S) S + H. Wasserfrei.

Die Schwefelblausäure, auch Rhodanwasserstoffsäure oder Schwefelcyanwasserstoff genannt, ist bis nun im Thierreich *nur* im Speichel der Menschen, Hunde und Schafe gefunden worden. In diesem thierischen Secret ist sie höchst wahrscheinlich als *Schwefelcyannatrium*, gebunden, vorhanden.

Im freien Zustande stellt die Schwefelblausäure eine rein sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit dar, welche sich bei Zutritt der Luft und beim Erwärmen in mannigfache Producte zersetzt.

Die löslichen Schwefelcyan-Metalle werden durch *Eisenoxydsalze blutroth* gefärbt, worin die Schwefelblausäure mit der Ameisen-, Essig- und Meconsäure übereinkömmt. Werden aber die gerötheten Lösungen mit Chloralkalien gekocht, so tritt vollständige Entfärbung ein, wenn die Färbung von essigsaurem oder ameisensaurem Eisenoxyd, nicht aber, wenn sie von Schwefelcyaneisen

herrührte; Eisenoxydsalze zersetzen ferner Ferridcyankalium (*rothes* Blutlaugensalz) nicht, wohl aber scheidet aus Ferridcyankaliumlösungen eine Lösung von Schwefelcyaneisen unter Entwicklung von Blausäure Berlinerblau aus.

Nachweis. Da das Schwefelcyan kein constanter Bestandtheil des Speichels zu sein scheint, und namentlich bei gewissen Krankheiten darin fehlt, so kann der Nachweis der Abwesenheit oder Gegenwart dieses Stoffes im Speichel vom Chemiker gefordert werden.

Ist dieser Nachweis zu liefern, so verfahre man, um *ganz sicher* zu gehen, nach *Pettenkofer* wie folgt: Der frische Speichel wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, die Lösung abermals verdunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Mit dieser neutralen und von schwefelsauren Salzen freien Lösung nimmt man folgende Reactionen vor:

1) Zu einer Probe der Flüssigkeit setze man eine Lösung von neutralem Eisenchlorid; tritt blutrothe Färbung ein, so koche man nach Zusatz von etwas Salmiak längere Zeit; tritt *keine* Entfärbung ein, so spricht diess für die Gegenwart des Schwefelcyans.

2) Eine zweite Probe der Flüssigkeit röthet man mit etwas Eisenchlorid und setzt etwas Ferridcyankaliumlösung hinzu; bildet sich nach kurzer Zeit und in der Kälte *Berlinerblau*, so ist ein weiterer Beweis für die Gegenwart des Schwefelcyans gegeben.

3) Eine dritte Probe endlich kann man mit etwas chlorsaurem Kali zum Kochen erhitzen und etwas Salzsäure zusetzen. Der Schwefel des Schwefelcyans wird dadurch zu Schwefelsäure oxydirt, und Chlorbaryum erzeugt nun in der Flüssigkeit einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

4) Einen vierten Theil koche man mit Schwefelsäure und halte über die Proberöhre ein mit Bleilösung befeuchtetes ungeleimtes Papierstreifchen; bei der Gegenwart von Schwefelcyan wird durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff der Papierstreifen gebräunt werden.

Achte Gruppe.

Anorganische Verbindungen im Thierreich.

§. 110.

Ausser den bis nun abgehandelten organischen Verbindungen enthalten sämmtliche Organe und Flüssigkeiten des Thierkörpers, ohne Ausnahme, gewisse anorganische Stoffe in grösserer oder geringerer Menge, welche man aus dem Grunde auch Aschenbestandtheile zu nennen pflegt, weil sie, mit Ausnahme des Am-

moniaks, nach der Zerstörung der organischen Substanz in der Glühhitze als sogenannte *Asche* zurückbleiben.

Durch neuere Untersuchungen ist es übrigens ausser Zweifel gesetzt, dass diese sogenannten Aschenbestandtheile in der organischen Substanz keineswegs immer gerade so, d. h. in derselben Form und Verbindung enthalten sind, wie wir sie in der Asche finden, und dass durch den Process der Verkohlung der organischen Materie sich diese anorganischen Stoffe nicht allein in ihren Verbindungen vielfach anders gruppiren, sondern dass auch Oxydationen und Reductionen unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs und der Kohle stattfinden können.

Die im Thierreich bisher aufgefundenen anorganischen Verbindungen sind folgende:

§. 111.

I. Metalle und ihre Oxyde.

1) *Kali.* In allen Bestandtheilen des Thierkörpers, am Reichlichsten in der Fleischflüssigkeit, und in den Blutkörperchen, im Ganzen jedoch gegen das Natron zurückstehend.

2) *Natron.* Allgemein verbreitet; besonders reich an Natronsalzen ist das Blutserum.

3) *Ammoniak.* Im Harn, in Harsedimenten und Harnsteinen, im Schweiss, im Blut (bei Zersetzungskrankheiten) und zuweilen in den Exspirationsgasen, in den Stuhlausleerungen.

4) *Kalk.* In allen Bestandtheilen des Thierkörpers, am Reichlichsten in den Knochen.

5) *Bittererde.* Constanter Begleiter des Kalks, in den Knochen im Blut, im Harn, in Sedimenten und Concrementen.

6) *Thonerde.* Mit Sicherheit nur in fossilen Knochen.

7) *Mangan.* Begleiter des Eisens, in sehr geringen Mengen im Blut, in den Haaren, Gallen- und Harnsteinen, in der Galle selbst.

8) *Eisen.* Allgemein verbreitet, vorzüglich im Blut, Fleisch und in der Galle.

9) *Kupfer.* In sehr geringen Spuren im Blute, in Gallensteinen, der Galle selbst, im Blute von Limulus Cyclops, in der Leber einiger wirbellosen Thiere.

10) *Blei* — in zweifelhaften Spuren in Blut und Leber gefunden.

§. 112.

II. Säuren.

1) *Schwefelsäure*, an Alkalien gebunden, hauptsächlich im Blut und Harn, an Kalk gebunden in geringer Menge.

2) *Phosphorsäure*, gebunden an Alkalien im Blute, Fleische, überhaupt allen thierischen Flüssigkeiten, an Kalk und Bittererde, namentlich in den Knochen, aber auch im Blute, Harn etc., in organischer Verbindung im Gehirn.

3) *Kohlensäure,* an Basen gebunden im Blute, in den Knochen, im Harn pflanzenfressender Thiere, in thierischen Concretionen, *frei* in der Exspirationsluft, in den Darmgasen und im Blute.

4) *Kieselerde.* Im Blute, in der Galle, im Harn, in den Excrementen, Haaren und Vogelfedern (hier in verhältnissmässig grösster Menge), im Hühnereiweiss, in Infusorienpanzern, in thierischen Concretionen.

5) *Chlorwasserstoff,* an Basen gebunden, allgemein verbreitet, frei im Magensafte.

6) *Fluorwasserstoff,* an Calcium gebunden, in den Knochen und im Schmelz der Zähne.

7) *Schwefelwasserstoff,* als Zersetzungsproduct zuweilen auftretend.

§. 113.

III. Wasser.

Dasselbe ist im ganzen Thierkörper allgemein verbreitet, und das allgemeinste Lösungsmittel der im Thierkörper gelösten Stoffe. Auch die ungelösten festweichen und festen Bestandtheile des Thierkörpers sind allenthalben von wässrigen Flüssigkeiten durchtränkt. In Dampfform bildet es einen Bestandtheil der Exspirationsgase, welche nahezu mit Wasserdampf gesättigt sind.

§. 114.

Verbindungsformen der anorganischen Stoffe im Thierkörper.

Bereits weiter oben wurde angegeben, dass die anorganischen Stoffe sich in der Asche zuweilen in anderer Form und Verbindung finden, wie in der unzerstörten organischen Substanz, und dass unter dem Einflusse des atmospährischen Sauerstoffs und der Kohle Oxydationen und Reductionen stattfinden können, abgesehen davon, dass bei unzweckmässig geleiteter Einäscherung sich gewisse anorganische Stoffe verflüchtigen (vgl. §. 5.). So finden wir organischsaure Salze in der Asche als kohlensaure wieder, und es ist daher in der Asche nachgewiesenes kohlensaures Alkali keineswegs immer als solches in der unzerstörten Substanz enthalten, der Schwefel organischer Stoffe verwandelt sich in Schwefelsäure, der Phosphor in Phosphorsäure, Ammoniaksalze finden wir in der Asche ihrer Flüchtigkeit halber gar nicht, dreibasisch-phosphorsaure Salze können sich in zweibasische verwandeln, schwefelsaure und phosphorsaure Verbindungen können durch die reducirende Einwirkung der Kohle zum Theil in Schwefel- und Phosphormetalle verwandelt werden u. s. w.

Wir können daher aus der Zusammensetzung der Asche nicht immer einen vollgültigen Rückschluss auf die Verbindungsformen der anorganischen Stoffe in der ursprünglichen organischen Sub-

stanz machen, demungeachtet aber kennen wir wenigstens zum Theile die Verbindungsformen, in welchen die anorganischen Stoffe im Thierkörper präformirt enthalten sind.

Die mit Sicherheit als solche im Thierkörper nachgewiesenen Verbindungsformen der oben aufgezählten anorganischen Stoffe sind folgende:

1) Chlornatrium.
2) Chlorkalium.
3) Chlorammonium.
4) Kohlensaures Natron.
5) Kohlensaures Kali.
6) Kohlensaures Ammoniak.
7) Schwefelsaures Natron.
8) Schwefelsaures Kali.
9) Phosphorsaures Natron.
10) Phosphorsaures Kali.
11) Kohlensaurer Kalk.
12) Kohlensaure Bittererde.
13) Phosphorsaurer Kalk.
14) Phosphorsaure Bittererde.
15) Phosphorsaure Ammoniak-Bittererde.
16) Phosphorsaures Natron-Ammoniak.
17) Schwefelsaurer Kalk.

Hiezu ist zu bemerken, dass die phosphorsauren Verbindungen als ein-, zwei- und dreibasische vorkommen. Das kohlensaure Ammoniak ist immer Zersetzungsproduct gewisser organischer Verbindungen, namentlich des Harnstoffs, ebenso ist die phosphorsaure Ammoniak-Bittererde ein Product gewisser Zersetzungen thierischer Stoffe.

Ueber die Verbindungsformen der Thonerde, des Eisens, Mangans, Kupfers und Blei's fehlen sichere Thatsachen.

§. 115.

Qualitative Analyse der Aschenbestandtheile thierischer Substanzen.

Wenn es sich um den Nachweis der anorganischen Bestandtheile gewisser thierischer Untersuchungsobjecte handelt, so muss wie bei jeder chemischen Analyse ein systematisches Verfahren genau eingehalten werden, wenn man vermeiden will, dass einzelne Verbindungen übersehen werden.

Der bei der Untersuchung der anorganischen Stoffe thierischer Substanzen einzuschlagende Weg ist im Wesentlichen derselbe, der überhaupt bei qualitativen anorganischen Analysen eingeschlagen wird, nur dadurch vereinfacht, dass eben durch die Natur des Untersuchungsobjectes die Anwesenheit gewisser Stoffe und die Rücksichtnahme darauf von vorne ausgeschlossen ist.

Im Allgemeinen aber ist zu bemerken, dass gewisse anorganische Stoffe *nur* nach der Zerstörung der organischen Substanz nachgewiesen werden können, während dagegen andere schon im ursprünglichen Untersuchungsobject, wenn dasselbe eine Flüssigkeit darstellt, durch die gewöhnlichen Reagentien gefunden werden, so namentlich im Harn. Gewisse anorganische Stoffe dagegen wieder müssen *immer* im *ursprünglichen* Untersuchungsobject aufgesucht werden, da sie sich in der Asche entweder nicht finden, wie die Ammoniakverbindungen, oder zum Theil ausgetrieben sein können, wie Kohlensäure, oder endlich sich in der Asche finden,

aber nicht im ursprünglichen Untersuchungsobject, indem sie erst durch den Einäscherungsprocess entstanden sind (kohlensaure Alkalien).

Die Untersuchung der Aschenbestandtheile wird zweckmässig nach folgender Methode vorgenommen.

Hat man nach einer der §. 5. näher beschriebenen Verfahrungsweisen sich eine genügende Menge Asche dargestellt, entweder durch Verkohlung in einer Muffel, einem hessischen Tiegel, oder auch wohl in einem Porzellantiegel, so behandelt man die fein gepulverte Asche zweckmässig successive mit Wasser, den in Wasser unlöslichen Theil mit Salzsäure und untersucht den wässrigen Auszug, die salzsaure Lösung, und den in beiden Lösungsmitteln unlöslichen Antheil gesondert.

a) Untersuchung des in Wasser gelösten Antheils.

Man kocht die Asche mit Wasser aus, filtrirt, und prüft, während man den Rückstand mit heissem Wasser auswäscht, die Lösung, die mit Pflanzenpapieren auf ihre Reaction zu untersuchen ist und meist alkalisch reagiren wird, wie folgt:

1) Man fügt zu einer Probe Salzsäure im Ueberschuss und erwärmt.

Es erfolgt Aufbrausen: *Kohlensäure.*

Es entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff und ein mit Bleisolution getränktes in die Röhre gehängtes Papier wird gebräunt: *Schwefel gebunden an ein Alkalimetall,* entstanden aus einem schwefelsauren Alkali durch die reducirende Wirkung der Kohle.

Es entwickelt sich ein Geruch nach schwefliger Säure unter Trübung durch Abscheidung von Schwefel: *unterschwefligsaures Alkali* (kömmt bei Thieraschen kaum vor).

2) Zu einer zweiten Probe der Flüssigkeit, die man mit etwas Salzsäure ansäuert, setzt man Chlorbaryum: weisser in Säuren unlöslicher Niederschlag: *Schwefelsäure.*

3) Eine dritte Probe der wässrigen Lösung (nicht zu wenig) concentrirt man bis auf ein geringes Volumen, fügt Salzsäure bis zu saurer Reaction hinzu, verdampft zur Trockne, erhitzt noch etwas stärker, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu und kocht; Rückstand: *Kieselerde.* Man filtrirt ab, fügt caustisches Ammoniak, Chlorammonium und schwefelsaure Magnesia zu; weisser Niederschlag: *Phosphorsäure.*

4) Eine vierte Probe säuert man mit Salzsäure an, macht mit Ammoniak wieder alkalisch, setzt oxalsaures Ammoniak hinzu und lässt stehen. Weisser Niederschlag: *Kalk.* Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron; krystallinischer Niederschlag, sich oft erst nach *längerem* Stehen absetzend: *Bittererde.*

5) Man fügt zu einer Probe salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde und fügt dann vorsichtig Ammoniak hinzu; bleibt ein schwarzer Rückstand,

so ist dieser Schwefelsilber (von einem Schwefelalkalimetall oder einem unterschwefligsauren Salze herrührend); man versetzt nun die ammoniakalische, nöthigenfalls filtrirte Lösung vorsichtig mit Salpetersäure *bis zur neutralen Reaction.* Entsteht hiedurch ein hellgelber Niederschlag, so ist die bereits in 2) gefundene Phosphorsäure als dreibasische, entsteht ein weisser: als zweibasische Phosphorsäure vorhanden. Man fügt jetzt mehr Salpetersäure zu, wodurch sich die phosphorsauren Silberniederschläge lösen, ein nun noch bleibender Niederschlag, oder eine Trübung, deutet auf *Chlor.*

6) Zur Prüfung auf Alkalien fällt man einen Theil der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und caustischem Ammoniak aus, filtrirt und prüft *einen Theil* des Filtrats mit phosphorsaurem Natron auf Bittererde; ist selbe zugegen, so verdampft man das übrige Filtrat zur Trockne, glüht schwach, nimmt mit etwas Wasser auf, fällt die Bittererde durch Barytwasser, filtrirt, entfernt den Ueberschuss des Baryts durch kohlensaures Ammoniak, filtrirt abermals, verdampft, glüht bis zur Entfernung aller Ammoniaksalze, und prüft den Rückstand mittelst der Löthrohrflamme auf *Natron*, und mittelst Platinchlorid auf *Kali.* Sind die Alkalien an Phosphorsäure gebunden, so ist es zweckmässig, sie vorher in Chlormetalle zu verwandeln, indem man die wässrige Lösung mit Chlorbaryum versetzt, den Niederschlag abfiltrirt, den Ueberschuss des Baryts mit kohlensaurem Ammoniak ausfällt und im Uebrigen, wie angegeben, weiter verfährt. — Ist Bittererde nicht zugegen, so wird das Filtrat vom Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak abgedampft, geglüht, und nun der Rückstand auf Natron und Kali geprüft.

b) Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.

Die mit Wasser erschöpfte Asche erwärmt man mit Salzsäure. Aufbrausen deutet auf *Kohlensäure* an alkalische Erden gebunden, man verdampft zur Trockne, erhitzt etwas stärker, befeuchtet mit Salzsäure, setzt Wasser zu und filtrirt vom etwaigen Rückstand: *Kieselerde* ab.

1) Ein Theil dieser Lösung wird mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss versetzt. Entsteht nach einiger Zeit eine dunkle Färbung oder ein Niederschlag, so kann *Blei* und *Kupfer* zugegen sein. In diesem Falle ist eine möglichst grosse Menge Asche mit Salpetersäure auszuziehen, die salpetersaure Lösung durch Abdampfen von überschüssiger Säure möglichst zu befreien, und nun etwa 12 Stunden lang in die Lösung Schwefelwasserstoffgas zu leiten. Ein etwa entstehender Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Salpetersäure verjagt und die Lösung auf Blei mit Schwefelsäure, auf Kupfer mit Ammoniak, Ferrocyankalium und einer einfachen galvanischen, aus einem Platintiegel und einem Eisenstäbchen bestehenden galvanischen Kette geprüft.

2) Ein Theil der ursprünglichen salzsauren Lösung wird mit kohlensaurem Natron so lange versetzt, als sich der entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder löst, dann mit essigsaurem Natron und etwas Essigsäure. Ist der entstehende Niederschlag rein weiss: *phosphorsaures Eisenoxyd.* Ist die Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, röthlich, so ist mehr Eisenoxyd vorhanden, als der Phosphorsäure entspricht, ist sie farblos, so fügt man tropfenweise Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. Man erhitzt nunmehr zum Kochen (sollte dadurch die Flüssigkeit nicht farblos werden, so müsste noch etwas essigsaures Natron zugefügt werden), filtrirt heiss, fällt das Filtrat, nach Zusatz von einer nicht zu kleinen Menge von Chlorwasser, mit Ammoniak, prüft einen etwa entstehenden Niederschlag vor dem Löthrohr auf *Mangan,* die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak auf *Kalk*, das Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf *Bittererde.*

c) Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Antheils.

Man kocht den ausgewaschenen Rückstand mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss, wäscht mit siedendem Wasser aus und weist im Filtrat die *Kieselerde* durch Abdampfen mit Salzsäure nach. Hat man Grund durch Salzsäure nicht zerlegbare Silicate in der Asche zu vermuthen, was übrigens bei thierischen Substanzen wohl kaum der Fall sein dürfte, so verdampft man den in kohlensaurer Natronlösung unlöslichen Rückstand, zur Hälfte mit überschüssiger reiner Natronlauge versetzt, in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne. Hiedurch werden etwaige *Silicate* zersetzt, der Sand, der etwa vorhanden wäre, wird dadurch wenig angegriffen. Man säuert nun mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, und verfährt im Uebrigen nach b.

Vgl. *Fresenius:* Qualitat. Analyse. 7te Aufl. S. 250 u. ff.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass man auf *Ammoniak* stets in der ursprünglichen unzerstörten thierischen Substanz prüfen muss; wie man dasselbe in den Exspirationsgasen nachweist, wird weiter unten angegeben werden. Ob etwa in der Asche gefundene kohlensaure Alkalien auch in der unzerstörten Substanz enthalten sind, kann ebenfalls nur eine Prüfung der letzteren entscheiden.

Ueber quantitative Aschenanalyse S. spec. Th. XII.

§. 116.

Im Thierorganismus krystallisirt vorkommende anorganische Verbindungen.

Gewisse anorganische Verbindungen finden sich zuweilen im thierischen Organismus, und zwar in Sedimenten, Concretionen,

erdigen Ablagerungen auf Gefässwänden etc. krystallisirt vor, andere erscheinen in krystallisirter Form, wenn thierische Flüssigkeiten abgedampft werden; es gehören hicher: *phosphorsaure Ammoniak-Magnesia*, *phosphorsaure Magnesia*, *phosphorsaurer Kalk* (gewöhnlich amorph), *phosphorsaures Natron-Ammoniak*, *schwefelsaurer Kalk*, *kohlensaurer Kalk*, *Kochsalz und Salmiak*.

Von diesen und ihrem *microscopischen* und *microchemischen Nachweise* ist Folgendes als für die zoochemische Analyse wichtig anzuführen:

I. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Diese Doppelverbindung bildet nicht selten Sedimente im alkalischen Harn und fast jeder Harn setzt dieselbe ab, wenn er zu faulen und dadurch alkalisch zu werden beginnt. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia oder das Tripelphosphat, wie man früher selbe zu nennen pflegte, ist überhaupt constanter Begleiter aller thierischen Fäulnissvorgänge und wird daher auch in den Excrementen, vorzugsweise bei Febris typhodes, angetroffen. In sauren Flüssigkeiten kann sie daher nicht leicht zur Erscheinung kommen, da sie selbst in schwachen Säuren, wie Essigsäure und Milchsäure, löslich ist,

Die Krystalle der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia sind in der Regel ziemlich gross und von ausgezeichneter Schönheit. Vgl. *Funke:* Atl. Taf. XIII. Fig. 3. 5. u. 6, *Robin et Verdeil:* Atl. Pl. VII. Fig. 1. u. 2. (gewöhnliche Formen), Pl. VIII. Fig. 1. (aus dem Verdunstungsrückstand des Harns).

Die am Häufigsten vorkommenden Gestalten sind Combinationen des rhombischen verticalen Prisma's der Grundform ∞ P mit dem makro- oder brachydiagonalen Flächenpaar und drei entsprechenden gleichnamigen horizontalen Prismen. Der Winkel des makrodiagonalen Horizontalprisma's beträgt 116° 4′, der des brachydiagonalen 82° 10′, der Neigungswinkel der Flächen des rhombischen Verticalprisma's 57° 6′ und 122° 54′.

Die Krystalle lösen sich in allen Säuren, selbst Essigsäure, sehr leicht auf, von Alkalien werden sie nicht angegriffen. Demungeachtet wurden aber auch schon in sauer reagirendem (wohl schwach saurem) Harn Krystalle des Tripelphosphats angetroffen.

II. Phosphorsaure Magnesia.

Ist bis nun nur im Harn pflanzenfressender Thiere und in Concretionen krystallisirt gefunden worden. Sie krystallisirt in sechsseitigen Verticalprismen mit geneigter Endfläche. In Säuren löslich, in Alkalien unlöslich.

Robin et Verdeil: Atl. Pl. II. Fig. 1. (aus Kaninchenharn), Pl. X. Fig. 1. (aus Kaninchenharnsediment).

III. Phosphorsaurer Kalk.

Findet sich zuweilen in Harnsedimenten als amorphes, das

Licht stark brechendes Pulver, Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Säuren, aus der sauren Lösung durch Alkalien amorph fällbar. In obsoleten Tuberkeln und andern Kalkablagerungen tritt der phosphorsaure Kalk auch meist amorph auf, doch hat man ihn im Eiter cariöser Knochen, und in gewissen Kalkablagerungen der Arterien und Lungen auch krystallisirt gefunden. *Robin et Verdeil:* Atl. Pl II. Fig. 4.

Sauren phosphorsauren Kalk ($2\,CaO, HO + PO_5 + 3\,HO$) haben *Robin und Verdeil* im Menschen- und Hundeharn gefunden, und bilden die beim Abdampfen gebildeten Krystalle ab. Pl. III. Fig. 1.

IV. Kohlensaurer Kalk.

Krystallisirt tritt der kohlensaure Kalk im Thierorganismus namentlich im häutigen Labyrinth, die *Otolithen* bildend, auf, findet sich aber ausserdem an den Austrittsstellen der Nerven am Schädel und den Rückenwirbeln bei Reptilien, im Rückenmarkscanal der Frösche, im Hinterhaupt der Fische und einiger Säugethiere, während des Schalenbildungsprocesses der Crustaceen etc. im Parotidenspeichel des Hundes, endlich im Harn der pflanzenfressenden Säugethiere. Die Krystallform ist rhomboedrisch. Mit Säuren brausen die Krystalle auf, wodurch sie am leichtesten, sowie durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, erkannt werden.

Vergl. *Funke's* Atl. Taf. XIV. Fig. 5, *Robin et Verdeil* Pl. II. Fig. 2. (Otoconie) Pl. III. Fig. 2. (aus Pferdeharn) Pl. IV. (aus Hunde-Parotidenspeichel.

V. Schwefelsaurer Kalk.

Krystalle von schwefelsaurem Kalk kommen meist nur in Fällen von Zersetzungsvorgängen thierischer Substanzen zur Beobachtung, finden sich aber namentlich nicht selten an thierischen Weingeistpräparaten, insbesondere niederer Seethiere, und zwar wegen der vollkommenen Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalks in Alcohol.

Die gewöhnlichen microscopischen Gypskrystalle stellen Combinationen des klino- und orthodiagonalen Flächenpaars mit zwei (hinteren) Flächen der Pyramide der Grundform vor. Zwillinge sind häufig. An diesen Zwillingen ist der Winkel an dēn Spitzen $= 52^0\,56'$, der einspringende $= 105^0\,52'$.

Der Gyps ist in Wasser, Säuren und Alkalien gleich schwer löslich, in Alcohol unlöslich.

Eine Abbildung von Gypskrystallisationen geben *Robin et Verdeil* Atl. Pl. VI. Fig. 1.

VI. Kochsalz.

Im ganzen Thierkörper verbreitet. Kömmt aber wegen seiner Leichtlöslichkeit erst in abgedampften thierischen Flüssigkeiten

zur Beobachtung. Krystallisirt in regelmässigen Würfeln und Octaëdern, beim Zusammenkrystallisiren mit Harnstoff auch wohl in Tetraëdern.

Eine sehr vollständige und genaue Zusammenstellung aller microscopischen Krystallisationen des Chlornatriums geben *Robin et Verdeil* Pl. I. Fig. 1. 2. 3. — Fig. 3. stellt die Formen dar, in welchen das Kochsalz aus ätherischen und alcoholischen Extracten krystallisirt.

Vom oxalsaurem Kalk, mit dem allenfalls die octaëdrischen Kochsalzkrystalle verwechselt werden könnten, unterscheiden sie sich leicht durch ihre Löslichkeit in Wasser. Ueberdiess findet sich Kochsalz *krystallisirt* nur in stark eingedampften wässrigen Flüssigkeiten, während der oxalsaure Kalk sich meist in Sedimenten beobachten lässt.

VII. Salmiak.

Aus eingedampften thierischen Flüssigkeiten, namentlich Speichel, Schweiss und Harn zeigen die Verdunstungsrückstände zuweilen eigenthümliche farrenkrautähnliche dendritische Krystallformen, die als Salmiak angesprochen worden sind, *Robin et Verdeil* Atl. Pl. II. Fig. 3 a — wobei jedoch zu bemerken ist, dass Chlornatrium unter bis nun keineswegs genau gekannten Umständen ähnliche Formen zu zeigen vermag.

VIII. Phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Krystallisirt zuweilen beim Abdampfen des Harns, oder bei dem Verdunsten eines Tropfens desselben auf dem Objectträger heraus. Der Habitus der Krystalle ist säulenförmig mit schwach geneigter Endfläche und geringer Abstumpfung der spitzeren Kanten des Prisma's ∞ P der Grundform, sowie der Combinationskanten dieses letzteren mit der schiefen Endfläche. Winkel des Prisma's der Grundform $\infty P = 38^0\,44'$ und $142^0\,16'$, Neigungswinkel der Axen $= \alpha = 80^0\,42^1/_2{}'$. Ist in Wasser löslich.

Neunte Gruppe.

Im Thierorganismus vorkommende Gase.

§. 117.

Durch mannigfache Lebensvorgänge werden im Thierkörper gewisse Gase theils erzeugt, theils demselben von aussen zugeführt. Atmosphärische Luft wird durch den Respirationsprocess in die Athmungsorgane, und mit den Speisen und Getränken, wenn auch in geringer Menge, in Magen und Darmkanal eingeführt. Andere Gasarten dagegen bilden sich erst im Organismus, so die Kohlensäure durch die im Körper stattfindende Verbrennung des Kohlen-

stoffs, und andere Gase durch theils pathologische, theils normal durch den Verdauungsprocess bedingte Zersetzungen organischer Stoffe. Die bis nun im Thierkörper beobachteten Gase sind: die Bestandtheile der atmosphärischen Luft: *Stickstoff*, *Sauerstoff*, *Kohlensäure*, *Ammoniak*, dann aber noch *Kohlenwasserstoffgas*, *Schwefelwasserstoffgas*, und *Wasserstoffgas*. Alle diese Gase sind im Organismus mit Wasserdampf gemengt.

§. 118.

1. Sauerstoffgas.

Das Sauerstoffgas findet sich im Thierorganismus als Bestandtheil der Respirationsgase, und auch wohl gemengt mit andern Gasen in den Eingeweiden.

Farblos, geruchlos, in Wasser so gut wie unlöslich, wird ausserdem weder von Kalkwasser und kaustischem Kali, noch von einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds absorbirt. Es ist nicht entzündbar, brennende Körper verbrennen aber darin mit ungewöhnlichem Glanze.

Bringt man zu Sauerstoffgas reines Stickstoffoxydgas, so bilden sich augenblicklich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure.

Mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff gemengt, und durch den electrischen Funken entzündet, explodirt es.

Aus einem Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas (atmosphärische Luft), nimmt mit Salzsäure befeuchtetes Kupferblech allen Sauerstoff auf.

In gleicher Weise wirken Phosphor und alkalische Auflösungen von Gallussäure und Pyrogallussäure.

Nachweis. In Gasgemengen erkennt man den Sauerstoff durch sein Verhalten gegen Stickstoffoxyd, gegn Phosphor und gegen alkalische Auflösungen von Gallus- und Pyrogallussäure.

§. 119.

2. Wasserstoffgas.

Kömmt zuweilen frei im Thierkörper vor.

Farb- und im reinsten Zustande geruchlos, wird weder von Wasser noch Kalkwasser, Kalilösung, oder einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd absorbirt. Brennt angezündet mit blassgelber Flamme.

Wird es mit Sauerstoffgas gemischt, und das Gemenge durch einen brennenden Körper oder den electrischen Funken entzündet, so verbrennt es mit heftigem Knall zu Wasser (Knallgas).

Mengt man Wasserstoffgas über Wasser mit einem gleichen Volumen Chlorgas, und bringt das Gemisch beim Tageslicht mit Kalkwasser in Berührung, so wird Chlorwasserstoffsäure gebildet, und dasselbe ohne Trübung des Kalkwassers absorbirt.

Nachweis. Der Wasserstoff ist durch sein Verhalten gegen

Chlorgas, und gegen Sauerstoff oder atmosphärische Luft beim Durchschlagen electrischer Funken hinreichend characterisirt.

Das Verbrennungsproduct ist im letzteren Falle, wenn es freier Wasserstoff ist, nur Wasser. War dagegen Kohlenwasserstoff vorhanden, so findet sich als Verbrennungsproduct auch Kohlensäure.

§. 120.

3. Stickstoffgas.

Bestandtheil der Respirationsgase, auch in den Eingeweiden gefunden.

Gas von vollkommen negativen Eigenschaften. Nicht absorbirt durch Wasser, Kalk, Kali, salpetersaures Silber, geruch- und geschmacklos, nicht brennbar, das Brennen nicht unterhaltend, wird durch Chlor nicht verändert. Detonirt mit obigen Gasen gemengt und angezündet *nicht.*

Nachweis. Der Stickstoff kann nur durch seine negativen Eigenschaften erkannt werden. Sind alle übrigen Gase auf geeignete Weise entfernt, und es bleibt noch Gas übrig, so ist diess Stickstoff.

§. 121.

4. Kohlensäuregas.

Findet sich in der Ausathmungsluft und in den Darmgasen.

Farbloses Gas von schwach prickelnd-säuerlichem Geruch, färbt angefeuchtetes Lakmuspapier vorübergehend weinroth. Wird von Wasser reichlich absorbirt, vollständig von Kalilösung und Kalkwasser. Letzteres wird dadurch in Folge der Ausscheidung von kohlensaurem Kalk getrübt. Ist nicht athembar, und verlöscht brennende Körper augenblicklich.

Nachweis. Das Kohlensäuregas ist in einem Gemenge durch seine Eigenschaft, von Kali und Kalkwasser absorbirt zu werden und letzteres unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk zu trüben, sehr leicht und sicher zu erkennen.

§. 122.

5. Ammoniakgas.

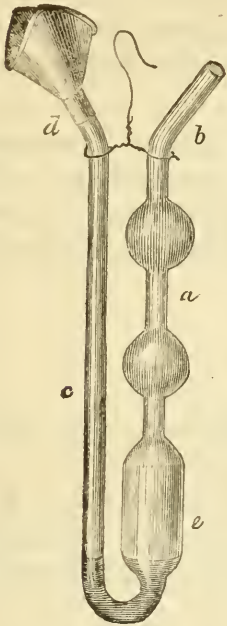
Findet sich in den Exspirationsgasen in geringer Menge.

Farbloses in Wasser lösliches Gas von eigenthümlichem Geruch und alkalischer Reaction, bildet in Berührung mit sauren Gasen dicke weisse Nebel, wird von Salzsäure unter Bildung von Salmiak äusserst begierig absorbirt. In der verdunsteten Auflösung bewirkt Platinchlorid den characteristischen gelben Niederschlag, Hämatoxylin wird von Ammoniak, auch wenn nur eine Spur vorhanden, röthlich gefärbt (empfindlichstes Reagens.).

Nachweis. Wenn grössere Mengen Ammoniakgas vorhanden sind, so ist sein Nachweis mit keinen Schwierigkeiten verknüpft. Der Geruch und das Verhalten gegen Salzsäuregas ist entscheidend.

Sind jedoch *Spuren* von Ammoniak nachzuweisen, wie in den Exspirationsgasen, so benützt man dazu das Fig. 22. abgebildete Instrument.

Fig. 22.



Dasselbe besteht aus einer 56—58 C. M. langen, und 1—$1^1/_2$ C. M. weiten Glasröhre, die in ihrer einen Hälfte an mehreren Stellen kugelig aufgeblasen und so gebogen ist, dass der eine Arm a. die Kugeln enthält und an seinem freiem Ende b. etwas unter einem stumpfen Winkel geneigt ist, der andere Arm c. dagegen einzig und allein aus dem noch cylindrischen Stücke besteht, und an einem Ende d. ein Mundstück von Blech besitzt. Dieses Instrument wird ungefähr bis e. mit reiner concentrirter Salzsäure gefüllt, welche vorher auf einen etwaigen Ammoniakgehalt geprüft ist, und dient zur Absorption des Ammoniaks. Man lässt zu dem Ende das betreffende Individuum etwa 12—15 Expirationen mit fest angelegtem Mundstück durch das Instrument machen, entfernt es dann, giesst die Salzsäure in eine Porzellanschale, spült noch ein paar Mal mit Wasser nach, dampft im Wasserbade zur Trockne ab, übergiesst den Rückstand mit einer reinen Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss, dampft abermals ab und zieht mit einer Mischung von Aether und Weingeist aus. Bei Gegenwart von Ammoniak wird dasselbe als Platinsalmiak mit seinen characteristischen Eigenschaften ungelöst zurückbleiben. *Lehmann* hat in neuester Zeit als empfindlichstes Reagens auf Ammoniak in der Exspirationsluft das von *Erdmann* entdeckte farblose *Hämatoxylin* vorgeschlagen, welches in Berührung mit der geringsten Spur Ammoniak sich röthlich färbt. Man kann zu diesem Zweck die Lösung desselben anwenden oder auch das krystallisirte. Je grösser der Ammoniakgehalt, desto röther die Färbung.

Benützt man die Lösung, so kann selbe ebenfalls in den so eben beschriebenen Apparat gebracht und wiederholt durchgeathmet werden.

Ueber Bereitung etc. des Hämatoxylins vergl. die Lehr- und Handbücher der organischen Chemie und *Handwörterb.* Bd. III. S. 759.

§. 123.

6. Kohlenwasserstoffgas.

(Im Minimo des Kohlenstoffs.)

Findet sich nur in den Gasgemischen des Darms und anderer geschlossener Höhlen.

Farbloses, schwach riechendes Gas, wird *für sich* nicht von Wasser, noch von Kalkwasser, Kalilösung und salpetersaurer Silberoxydlösung aufgenommen. Entzündet brennt es mit blauer, schwach leuchtender Flamme.

Wird es mit dem doppelten Volumen Sauerstoffgas gemengt und entzündet, so detonirt es und verwandelt sich vollständig in Wasser und Kohlensäure. Mit Chlorgas über Wasser gemengt und im Dunkeln hingestellt verändert es sich nicht; wird das Gemenge ans Tageslicht gebracht, so wird es zersetzt und zwar unter Bildung von Salzsäure- und Kohlensäuregas; bringt man nun Kalkwasser hinzu, so wird es absorbirt, und zugleich das Kalkwasser durch die gebildete Kohlensäure getrübt.

Nachweis. Gründet sich auf sein Verhalten gegen Sauerstoff und Chlorgas. Von freiem Wasserstoffgas unterscheidet es sich dadurch, dass es mit Sauerstoff verbrannt auch Kohlensäure liefert, und dass es mit Chlorgas über Wasser gemengt und mit Kalkwasser geschüttelt letzteres trübt.

§. 124.

7. Schwefelwasserstoffgas.

Findet sich in geringer Menge in den Darmgasen, und kann als Zersetzungsproduct thierischer Stoffe auftreten.

Farbloses, intensiv nach faulen Eiern riechendes Gas, von Wasser und vollständig von kaustischem Kali absorbirbar. Entzündet brennt es mit blauer Flamme, unter Entwicklung eines Geruchs nach schwefliger Säure.

Ein mit Bleilösung angefeuchtetes ungeleimtes Papier in das Gas gebracht bräunt oder schwärzt sich.

Nachweis. Durch den Geruch und sein Verhalten gegen mit Bleisolution befeuchtetes Papier ist das Gas genügend characterisirt und auch in Gemengen leicht zu erkennen.

§. 125.

Qualitative Analyse von Gasgemischen.

Zuweilen kann die Untersuchung eines Gasgemisches: der Magengase, Darmgase, oder anderer Gasgemenge aus geschlossenen Körperhöhlen nöthig werden. Die bis nun ermittelten Bestandtheile solcher Gemenge sind: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, freies Wasserstoffgas und leichtes Kohlenwasserstoffgas.

Soferne es sich bloss um eine *qualitative* Prüfung handelt, ist die Aufgabe zwar eine viel leichtere, wie bei quantitativen Gasanalysen, immerhin aber setzt das Operiren mit Gasen überhaupt eine gewisse Fertigkeit und Uebung im Gebrauch der dazu nöthigen Instrumente und Apparate voraus.

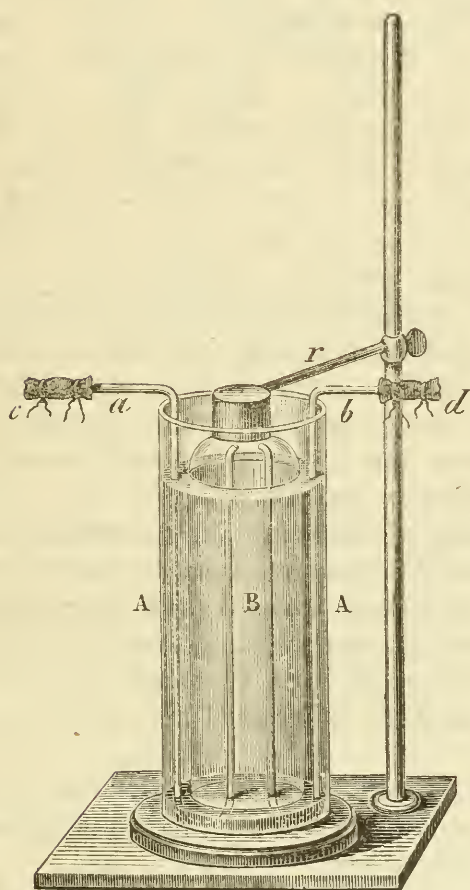
Vor Allem, sollen derartige Untersuchungen überhaupt einen Werth beanspruchen, ist die Aufsammlung der zur Untersuchung dienenden Gase mit der Vorsicht auszuführen, dass sich keine atmosphärische Luft dem Gase beimengen kann, ein Postulat, welches nicht immer leicht zu erfüllen ist. Es ist unmöglich eine specielle Methode für die Aufsammlung des Gases anzugeben, da sich

die Methode hier nach der Natur des Untersuchungsobjectes richten muss, und mag das Gas Leichen oder Lebenden entnommen werden, die Hauptschwierigkeit darin liegt, dass man nicht wohl den ganzen Körper unter eine Sperrflüssigkeit bringen kann, und die Configuration des Körpers selbst eine genaue Anpassung der Aufsammlungsgefässe ausserordentlich erschwert.

Ist es möglich, das Gasgemenge in einen Gasometerapparat der durch Quecksilber gesperrt ist, direct einzuleiten, so verdient dieses Verfahren vor allen anderen unbedingt den Vorzug.

Man bedient sich dann am Zweckmässigsten des *Bunsen'schen Gasometers,* dessen Construction Figur 23. veranschaulicht.

Fig. 23.



Auf dem Boden des Gascylinders AA. sind zwei Uförmig gebogene Glasröhren in einer geschmolzenen Siegellackschicht so befestigt, dass die beiden rechtwinklich nach aussen gebogenen Theile sich dicht an die Glaswand anlegen, und mit den beiden andern in der Mitte aufrecht stehenden Schenkeln in einer Ebene liegen. Ueber die beiden letzteren ist eine Glasglocke B. gestürzt, deren unteres offenes Ende auf der platten Fläche des Siegellacks ruht, während der obere geschlossene Theil bis dicht über die Mündungen der davon umschlossenen Gasleitungsröhren reicht. Beim Füllen des Apparates mit Quecksilber ist Sorge zu tragen, dass an der Innenwand der Glocke keine Luftbläschen haften bleiben, die später das aufzufangende Gas verunreinigen würden. Diess lässt sich am Besten dadurch vermeiden, dass man das Quecksilber durch einen Trichter mit langem engen Halse, der ganz auf den Boden des Cylinders A A. hinabreicht, eingiesst, so dass es in continuirlichem Strome von unten zufliesst, und sich mit spiegelblanker Fläche an die Glaswand anlegt. Nachdem er auf diese Weise bis zu $^3/_4$ seiner Höhe gefüllt ist, senkt man die nachher als Gasreservoir dienende Glocke B. langsam in das Quecksilber ein, wobei die eingeschlossene Luft durch die offenen Enden der Röhre a. und b. entweicht, und hält sie durch den Arm r. des Halters in ihrer tiefsten Stellung nieder. Das noch fehlende Quecksilber wird von

aussen vorsichtig nachgegossen, bis sein Niveau etwa 1/2 Zoll unter die Mündungen der inneren Röhren hinaufreicht.

Um die beiden Gasleitungsröhren a. und b. nach Belieben zu schliessen, dienen Cautchoukröhren, in deren Mitte ein kurzes bewegliches Stück eines massiven Glasstäbchens eingelegt wird, über welchem sich die Röhre nach Bedürfniss zusammenschnüren, und nach Lösung der Schnur ebenso leicht wieder öffnen lässt. Um nun das Gasometer zu füllen, setzt man die Röhre a. durch ein derartiges Cautchoukrohr mit dem Leitungsrohr in Verbindung, welches das zu untersuchende Gas zuführen soll, und lässt etwas des Gases durch das mit der Röhre b. verbundene geöffnete Cautchoukrohr d. entweichen, um die noch vorhandene atmosphärische Luft auszutreiben. Die Röhre d. wird alsdann über dem Glasstabe fest zusammengeschnürt, so dass das zuströmende Gas nicht mehr entweichen kann, die Glocke durch langsames Hinaufschieben des sie niederhaltenden Armes r. in dem Masse, als sie sich mit Gas füllt, gehoben, und zuletzt, noch ehe sie ganz gefüllt ist, auch die Röhre c. in der Mitte unterbunden. Die Communication des in der Glocke befindlichen Gases mit der äusseren Luft ist dadurch vollständig unterbrochen. Setzt man nun in die äussere Mündung der Cautchoukröhre d. eine Gasleitungsröhre luftdicht ein, und öffnet das darin befindliche Ventil, so lässt sich durch behutsames Niederdrücken der Glocke eine beliebige Menge Gas daraus fortleiten, und in andere Gefässe überfüllen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass die ersten Gasblasen, welche noch von der in dem eingesetzten Rohre befindlichen atmosphärischen Luft herrühren, jedesmal frei in die Luft austreten müssen.

Die Anwendung dieses trefflichen Apparates für zoochemische Zwecke wird vorzugsweise dadurch beschränkt, dass die unter den gewöhnlichen Verhältnissen im Organismus vorhandenen Gasmengen mit Ausnahme der Ausathmungsluft zu gering sind, um seine Anwendung zu ermöglichen, wenn ihm nicht, was für unsere Zwecke übrigens stets wird geschehen müssen, möglichst kleine Dimensionen gegeben werden.

Eignet sich übrigens dieser Apparat nicht, so wird das Gas über Wasser am Zweckmässigsten in Glasröhren von 4—6 Zoll Länge und 1/2—3/4 Zoll Weite aufgefangen.

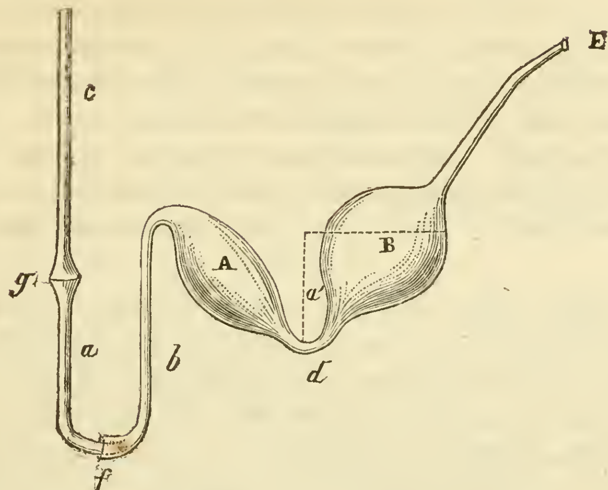
Die qualitative Untersuchung des Gasgemenges erfordert nun namentlich eine Anzahl sogenannter *Messröhren* und eine *Gaspipette.*

Die *Messröhren* sind an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren von 20—40 C. C. Inhalt und etwa 12—15 Millimeter im Lichten und Millimetertheilung. Mit 5—6 derartigen Röhren ist man für qualitative Prüfungen der im Thierorganismus vorkommenden Gase hinreichend versehen.

Die *Gaspipette* ist ein für Gasanalysen kaum entbehrliches Instrument. Es findet überall da Anwendung, wo es sich darum

handelt, Gas aus einer Messröhre in eine andere überzutragen. Fig. 24. stellt die *Pauli'sche* Glaspipette, die neueste Form dieser Apparate dar.

Fig. 24.



Bei der Anfertigung dieses Instrumentes ist darauf zu achten, dass das Gefäss A. an beiden Enden gleichförmig ausgezogen, und gegen die Röhre b. unter einem Winkel von ungefähr 45⁰ geneigt ist. Das Ende der Röhre a. ist, wie die Figur zeigt, trichterförmig erweitert, und in diese Erweiterung können 2—3 Röhren von gleichem Caliber, wie a., jedoch von verschiedener Länge, je nach Bedürfniss, eingeschliffen werden. Der Schenkel a. muss etwas höher sein, als die relative Höhe der Quecksilbersäule a. beträgt, welche in dem Gefäss B. sich befindet, wenn A. mit Gas gefüllt ist. Ferner muss die horizontale, welche durch den tiefsten Punct der Röhre d. gelegt werden kann, die Röhre a. immer noch unterhalb der kegelförmigen Erweiterung g. schneiden. Die Verbindungsröhre des Schenkels a. und b., nämlich f., besteht aus zwei Theilen; der eine zu b. gehörige endet in eine trichterförmige Erweiterung, in welche der andere Theil mittelst eines Korkes einpasst.

Wird bei dem Gebrauch der Schenkel a. in das Quecksilber der pneumatischen Wanne horizontal eingelegt, und an der Röhre E. gesaugt, so steigt das Quecksilber in die Röhre b. und dann in das Gefäss A., welches sich ganz anfüllt; hat sich die Röhre d. auch noch gefüllt, so hebt man den Schenkel a. aus dem Quecksilber heraus und sucht ihn in eine verticale Stellung zu bringen. Die Röhre c., schon vorher mit Quecksilber gefüllt, unter die Glocke aus der das Gas zu holen ist, gebracht, wird nun unter dem Quecksilber in die trichterförmige Erweiterung g. eingesteckt. Ist aber sehr wenig Gas aus einer hohen Glocke oder Messröhre zu holen, so neigt man diese am Besten in der Quecksilberwanne so weit als möglich, und dreht nun auch die Röhren c. und a. so, dass sie in dieselbe Neigung kommen wie die Glasglocke, während die Röhre b. ganz vertical stehen bleibt. Dieses kann durch den bei f. angebrachten Kork geschehen. Das Neigen bezweckt, dass man

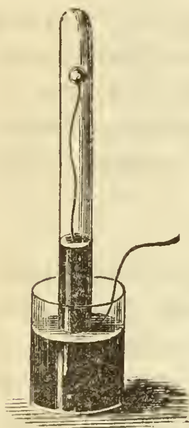
bei dem Einsaugen des Gases in das Gefäss A. keinen grossen Druck zu überwinden hat.

Saugt man nun wieder an der Röhre E., so tritt das Quecksilber von dem Gefässe A. in das Gefäss B., und seinen Platz nimmt das Gas ein. Ist A. voll Gas, so fährt man mit dem Ende der Röhre c. unter das Quecksilber und saugt aufs Neue, so dass die Röhren c. und a. sich mit Quecksilber füllen; ist diess geschehen, so nimmt man die Röhre c ab, gibt dem beweglichen Schenkel a. die parallele Richtung mit b., und kann so das Gas in der Pipette beliebig lange aufbewahren. Bei dem Ausleeren hat man nur bei E. hineinzublasen, so wird das Quecksilber des Gefässes B. die Stelle des Gases in A. einnehmen, und alles Gas durch die Röhre a. entweichen.

Die Röhre c. kann man, statt sie einzuschleifen, auch mittelst eines Korkes befestigen, nur muss der Kork um das Adhäriren feiner Gasblasen zu verhindern, durch Eintauchen in Quecksilberchloridlösung und dann in metallisches Quecksilber mit einer feinen Schichte von Quecksilberchlorür überzogen werden, wodurch er vom Quecksilber benetzt und dadurch das Adhäriren von Gasblasen verhindert wird. Dasselbe gilt von dem Korke bei f.

Eine *qualitative* Untersuchung der im Thierorganismus vorkommenden Gasgemenge lässt sich nun ohne eudiometrische Operationen auf folgende Weise ausführen.

Fig 25.



Man bringt einen Theil des auf irgend eine Weise aufgesammelten Gasgemenges in eine der oben durch Quecksilber abgesperrten Messröhren am Besten mittelst der Gaspipette, und notirt sich mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes das Volumen desselben. Ist diess geschehen, so führt man eine an einem hinlänglich langen Platindrathe befestigte und mit etwas Wasser befeuchtete Kalikugel in das Gas ein, wie Fig. 25. zeigt, und lässt sie so lange in dem Gase, bis dieses nicht mehr an Volum abnimmt. Findet *keine* Volumensabnahme statt, so war keine Kohlensäure vorhanden. Findet Volumensabnahme statt: *Kohlensäure.*

Findet keine Volumensabnahme mehr statt, so zieht man die Kalikugel mit Vorsicht heraus, notirt sich das Volumen des rückständigen Gases mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, wenn derselbe sich inzwischen geändert hätte und führt nun eine an einem Platindrath oder auch wohl einer Claviersaite befestigte *Phosphorkugel* in das Gas.

Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser, und giesst ihn stets unter Wasser von etwa 40⁰ in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, wenn der Phosphor noch flüssig ist, einen an

seinem Ende ringförmig zusammengedrehten Platindraht, und taucht nun die Form in kaltes Wasser, worin nun der Phosphor erstarrt.

In ähnlicher Weise, indem man Kalihydrat in der Kugelform mit eingesetztem Drathe schmilzt und erstarren lässt, erhält man die Kalikugeln zur Absorption der Kohlensäure.

Die Phosphorkugel lässt man nun so lange wieder in dem Gase, bis dieses nicht mehr an Volumen abnimmt, und sich um die Phosphorkugel herum keine weissen Nebel mehr beobachten lassen. Hiezu bedarf es längerer Zeit, oft mehr wie 24 Stunden. Findet keine Volumensabnahme mehr statt, so ist der Sauerstoff absorbirt. Man notirt sich mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes das rückständige Gasvolumen. Was verschwunden ist, war *Sauerstoff*.

Hat man auf diese Weise die Kohlensäure und den Sauerstoff entfernt, so können nur noch Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und Stickstoff vorhanden sein, zugleich aber ist nach der Absorption des Sauerstoffs dem Gase Dampf der phosphorigen Säure beigemengt. Diesen entfernt man dadurch, dass man in das Gas wieder eine befeuchtete Kalikugel einführt, wodurch die phosphorige Säure rasch absorbirt wird.

Es ist klar, dass wenn man die Gasvolumina genau notirt, Barometer- und Thermometerstand in Rechnung bringt, und berücksichtigt, dass das ursprünglich feuchte Gas nach der Absorption der Kohlensäure durch die Kalikugel, durch letztere sein Wasser verliert und nun als trockenes Gas in Rechnung gebracht werden muss, — man nicht eine qnalitative, sondern eine *quantitative Bestimmung* des Sauerstoffs und der Kohlensäure ausgeführt hat. Enthält das Gasgemenge nun weder Wasserstoff, noch Kohlenwasserstoff, so ist das rückständige Gas *Stickstoff*, und seine Menge sonach ebenfalls bestimmt.

Sind jedoch Wasserstoff und Kohlenwasserstoff vorhanden, so müssen diese erst entfernt werden.

Eine genaue Analyse der beiden letzteren Gase ist nur auf *eudiometrischen Wege* möglich, Will oder kann man diesen nicht einschlagen, so verfährt man wie folgt:

Man bringt das Ganze oder einen Theil des rückständigen Kohlensäure- und Sauerstoff-freien Gasgemenges in eine zweite Messröhre, die durch *reines destillirtes Wasser* abgesperrt ist, mischt das Gas mit einem etwa gleichen Volumen reinen gewaschenen, namentlich salzsäurefreien *Chlorgases* und notirt sich das Volumen mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes. Man lässt das Gasgemisch im zerstreuten Tageslichte so lange stehen, als noch Volumensabnahme stattfindet. Findet Volumensabnahme nicht statt, *so war weder Wasserstoff, noch Kohlenwasserstoff zugegen.*

Verändert sich das Volumen des Gases nicht weiter, wozu oft mehrere Tage nöthig sind, so prüft man die Sperrflüssigkeit

nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd auf gebildete Salzsäure, bringt das rückständige Gas in eine dritte Messröhre wieder über Quecksilber und führt eine Kalikugel ein. Findet Volumensabnahme statt, so war Kohlensäure gebildet, sonach Kohlenwasserstoff zugegen. Von der Gegenwart der gebildeten Kohlensäure kann man sich übrigens auch durch Schütteln des rückständigen Gasgemenges mit Kalkwasser, welches durch vorhandene Kohlensäure getrübt wird, überzeugen. Was nun noch zurückbleibt, ist Stickstoff.

Ein etwa vorhandener Gehalt des Gasgemenges an *Schwefelwasserstoffgas* gibt sich meist durch den Geruch des Gases schon zu erkennen, findet sich aber jedenfalls nur dann im Gasgemenge, wenn dasselbe nicht über Wasser, sondern gleich über Quecksilber aufgesammelt wurde, da es in Wasser ausserordentlich löslich ist, und in thierischen Gasen meist nur in sehr geringer Menge vorkömmt. *Ein etwaiger Gehalt des Gemenges an Schwefelwasserstoff wird sehr leicht durch angefeuchtetes essigsaures Bleioxyd* unter Schwärzung des letzteren aus dem Gasgemenge entfernt, und zwar zweckmässig vor allen übrigen Operationen.

Durch diese Methode ermittelt man Kohlensäure und Sauerstoff, sowie Stickstoff für sich, *Wasserstoff* und *Kohlenwasserstoff* aber nur collectiv, wenn beide zugegen sind. *Freies* Wasserstoffgas *neben* Kohlenwasserstoff kann man auf diesem Wege deshlab nicht erkennen, weil auch Kohlenwasserstoffgas Salzsäure bei der Vereinigung mit Chlor liefert. Ist Wasserstoff dagegen allein zugegen, so ermittelt man diess leicht durch den Mangel der Kohlensäurebildung bei der Einwirkung des Chlors in diesem Falle.

Eine genaue Bestimmung der letzteren Gase muss nach der vortrefflichen *eudiometrischen Methode* von *Bunsen* ausgeführt werden, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden kann. Sie findet sich genau beschrieben in *Liebig, Poggendorff u. Wöhler:* Handwörterbuch der Chemie Bd. II S. 1053 u. ff. *Artikel: Eudiometrie.* Wir verweisen ferner in Betreff einer genauen Gasanalyse auf *Regnault et Reiset Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *XXVI.* 329, *Doyere: Annal. de Chim. et de Phys.* 3. XXVIII. 5. endlich *E. Frankland* u. *W. I. Ward.* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII. S. 82. u. ff.

Fünfter Abschnitt.

Ueber das bei zoochemischen Untersuchungen einzuschlagende systematische Verfahren. Grundzüge einer allgemeinen Methode.

§. 126.

Wenn man die bei zoochemischen Untersuchungen in Betracht kommenden Verbindungen und ihr Verhalten kennen gelernt hat, ist man erst befähigt, solche Untersuchungen selbst auszuführen.

Das *Material* für zoochemische Untersuchungen aber ist ein sehr mannigfaltiges. Es sind die verschiedenen Flüssigkeiten des Thierkörpers, die Secrete und Excrete: Blut, Milch, Harn, Galle etc., pathologische Secrete, *feste* im Organismus vorkommende Substanzen, wie Concretionen, es sind endlich organisirte Gebilde, wirkliche Organe und Organtheile, die der chemischen Untersuchung unterworfen werden können.

Nicht allein in Bezug auf das Material aber ist die zoochemische Untersuchung eine verschiedene, sondern auch in Bezug auf die durch selbe zu erreichenden *Zwecke.*

Zuweilen handelt es sich nur um die Beantwortung der Frage, *ob in irgend welcher der angeführten thierischen Substanzen eine bestimmte chemische Verbindung enthalten sei oder nicht.* Zur Beantwortung solcher Fragen ist im vorhergehenden Abschnitte genügende Anleitung gegeben, man braucht nur die fragliche chemische Verbindung aufzusuchen und nachzulesen (unter *Nachweis*), in welcher Weise dieselbe in verschiedenen Substanzen am Sichersten nachgewiesen und entdeckt werden kann. Solche Fragen, die nicht selten vom Arzt an den Chemiker gestellt werden, sind daher in allen jenen Fällen ohne grosse Schwierigkeit zu beantworten, wo nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft überhaupt ein Nachweis möglich ist.

Anders verhält sich aber die Sache, wenn die Aufgabe der Untersuchung die ist, von der qualitativen oder quantitativen Zusammensetzung einer an und für sich bekannten Substanz ein Bild zu geben. Hier ist ein systematisches Verfahren, ein bestimmter Gang der Analyse nothwendig, welcher natürlich je nach der Natur der fraglichen Substanz ein verschiedener sein wird.

Der systematische Gang der Analyse, wo es sich um die vollständige Untersuchung bestimmter und wohlgekannter Thiersubstanzen handelt, macht den Inhalt der zweiten Abtheilung dieses Werkes aus.

Es ist aber noch ein *dritter* Fall möglich, wenn derselbe auch immerhin zu den selteneren gehören wird, nämlich der, dass der Chemiker eine Substanz zu einer möglichst alle Bestandtheile umfassenden Untersuchung erhält, deren Ursprung und Natur ihm unbekannt sind. Allerdings dürfte dieser Fall, wie bereits erwähnt, zu den sehr seltenen gerechnet werden, indem doch meist der Arzt oder Physiolog über die Art der Gewinnung, des Vorkommens der Substanz wird Aufschluss geben können, wodurch die Untersuchung wesentlich erleichtert wird. Immerhin aber ist dieser Fall möglich, und muss bei einer einigermassen vollständigen Anleitung zur zoochemischen Analyse Berücksichtigung finden.

Für solche Fälle ist nun eine allgemeine Methode nöthig, die gestattet, auf alle möglicher Weise vorhandenen Bestandtheile der fraglichen Substanz Rücksicht zu nehmen, das Uebersehen einzelner möglichst erschwert, und endlich auf dem kürzesten Wege zum erwünschten Ziele führt.

Bietet nun aber die Ermittlung solcher allgemeiner Methoden selbst in der so abgerundeten und entwickelten anorganischen Chemie, für gewisse Fälle wenigstens, nicht unbedeutende Schwierigkeiten dar, so müssen diese Schwierigkeiten von vorneherein gesteigert werden, wenn es sich um die Aufstellung einer allgemeinen Methode für *zoochemische* Untersuchungen handelt, da die Zoochemie noch lange nicht jenen wissenschaftlichen Standpunct einnimmt, der eine scharfe und allgemein gültige Schematisirung gestattet. Sind ja die Methoden der Zerlegung für die bekanntesten Thiersubstanzen noch mangelhaft genug, um wie viel mehr wird es eine allgemeine Methode der Untersuchung sein, die auf alle möglichen wichtigeren Bestandtheile Rücksicht nehmen soll! Erweitert sich der Kreis der im Thierreich aufgefundenen chemischen Verbindungen doch beinahe täglich, und sind die neu aufgefundenen Verbindungen doch häufig solche, die man auf keine Weise als im Thierreich vorhanden voraussetzen konnte! — Wenn daher im Folgenden von einer allgemeinen Methode die Rede ist, so bezieht sich diess einmal nur auf die *Grundzüge* einer solchen, und dann sind auch diese Grundzüge selbst weit davon entfernt, jene Schärfe beanspruchen zu wollen, die man von den Grundzügen eines systematischen Verfahrens in der anorganischen Analyse zu erwarten berechtigt ist.

Das Verfahren der Untersuchung ist ein wesentlich verschiedenes, je nachdem die zu untersuchenden Substanzen flüssig oder fest sind.

§. 127.

Allgemeine Methode der qualitativ-chemischen Untersuchung von Flüssigkeiten.

Erhält man eine Flüssigkeit zur Untersuchung, über deren Gewinnung, Ursprung und Natur man keine Aufschlüsse erhalten

kann, so müssen in selber alle jene Verbindungen als möglicherweise vorhanden vorausgesetzt werden, die in wässriger Lösung und im Thierreich überhaupt vorkommen können.

Schreitet man zur Untersuchung einer solchen Flüssigkeit, so beginne man mit der Prüfung der physicalischen Charactere: Farbe, Geruch, Geschmack, chemische Reaction, Consistenz, und nehme nach der in §. 9. angegebenen Methode das specifische Gewicht.

Allenfalls vorhandene *trübende Körper und Sedimente* können amorphe Massen, histologische Elemente und Krystalle enthalten. Man prüft sie mit dem Microscop und wird dadurch in den meisten Fällen über ihre Natur Aufschluss erhalten.

Saure Reaction der Flüssigkeit deutet auf die Gegenwart einer freien Säure oder saurer Salze, *alkalische* auf die Gegenwart freien Alkalis, kohlensaurer, basisch phosphorsaurer Alkalien (Blut, Blutserum, seröse Exsudate), oder auf eingetretene Zersetzung und Ammoniakbildung (Harn), man überzeugt sich in letzterem Falle, indem man der Flüssigkeit einen mit Salz- oder Essigsäure befeuchteten Glasstab nähert und ferner beobachtet, ob die Bläuung gerötheten Lakmuspapiers beim Liegen an der Luft verschwindet oder nicht.

Hat man diese Vorprüfungen ausgeführt, so filtrirt man bei Gegenwart trübender Körper die Flüssigkeit. Hat sich aber ein Gerinnsel in der Flüssigkeit, die ursprünglich klar war, ausgeschieden, so colirt man die Flüssigkeit durch feine Leinwand, sammelt auf letzterer das Gerinnsel, presst und wäscht es in die Leinwand eingebunden aus und untersucht es chemisch und microscopisch näher: in den meisten Fällen wird ein dergestalt freiwillig sich ausscheidendes Coagulum *Faserstoff* sein und die in §. 20. angegebenen Eigenschaften zeigen. Zuweilen besteht es aus organisirten Gebilden, die man durch die microscopische Untersuchung ermittelt.

Die durch Filtration oder Coliren geklärte, oder auch wohl ursprünglich klare Flüssigkeit prüft man nun weiter in folgender Weise:

1) Eine Parthie der Flüssigkeit erhitzt man in einer Proberöhre zum Kochen, nachdem man bei neutraler oder alkalischer Reaction derselben während des Erhitzens ein bis zwei Tröpfchen Essigsäure zugefügt hat:

Es entsteht kein deutliches Coagulum: deutet auf die Abwesenheit des Albumins. Man geht zu 2. über.

Es entsteht ein Coagulum oder eine Trübung. Man theilt die umgeschüttelte Flüssigkeit in zwei Theile. Zu einem Theil setzt man ein Paar Tropfen verdünnte Salzsäure. *Der Niederschlag verschwindet*, die Flüssigkeit wird wieder klar: kein Albumin, höchst wahrscheinlich *phosphorsaure Erden*; man überzeugt sich durch die microscopische Untersuchung der zweiten Parthie.

Das Coagulum oder die Trübung verschwindet nicht. Man setzt mehr Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen; es erfolgt nach und nach theilweise Lösung mit violettrother Färbung: *Albumin.* Man überzeugt sich, indem man zu einer Probe der ursprünglichen Flüssigkeit Salpetersäure setzt. Siehe §. 19.

NB. Hat das durch Kochen der Flüssigkeit erzeugte Coagulum, sowie die Flüssigkeit selbst eine röthliche oder rothe Farbe, so sind wahrscheinlich auch *Hämatin* und *Globulin* zugegen; man überzeugt sich, indem man das Coagulum mit schwefelsäurehaltigem Alcohol auskocht und nach §. 35. auf diese Stoffe prüft.

2) Die Flüssigkeit, in der durch Kochen kein Coagulum entstanden ist, oder die von einem entstandenen abfiltrirt ist, kann von eiweissartigen Körpern noch Paralbumin, Metalbumin, Casein und Globulin enthalten.

Entstand durch Kochen der Flüssigkeit nur eine Trübung, so ist möglicherweise *Paralbumin* oder *Metalbumin* zugegen. Man setzt Essigsäure während des Kochens zu, trübt sie sich dadurch unter Abscheidung von Flocken stärker, gibt ein trübes Filtrat, wird sie durch Salpetersäure und Ferrocyankalium gefällt, und ist der durch Salpetersäure erzeugte Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, so ist *Paralbumin* zugegen. Man überzeugt sich durch das Verhalten der Flüssigkeit gegen Alcohol §. 19. S. 54. Auf *Metalbumin* prüft man mit Alcohol und Ferrocyankalium. Bewirkt Alcohol einen in vielem Wasser löslichen Niederschlag: Ferrocyankalium und Essigsäure dagegen keinen, so ist *Metalbumin* zugegen.

Die Flüssigkeit bleibt beim Kochen vollkommen klar. Sie kann noch Casein und Globulin von eiweissartigen Körpern, von den Abkömmlingen der eiweissartigen Körper Glutin, Chondrin, Pyin und Schleimstoff enthalten.

Man setzt zu einer Probe der Flüssigkeit *Ferrocyankalium. Sie bleibt klar:* Casein, Globulin sind nicht vorhanden. Man geht zu 3. über.

Es entsteht ein Niederschlag. Man prüft auf Casein mit Chlorcalciumlösung und Kochen, sowie mit Labmagen. Vgl. §. 22, auf Globulin, indem man beobachtet, ob durch Neutralisation der angesäuerten oder alkalisch gemachten Lösung eine Fällung entsteht. Vgl. §. 23.

3) Zu einer Probe der Flüssigkeit setzt man *Essigsäure. Sie bleibt klar*: Pyin, Schleimstoff und Chondrin sind nicht vorhanden. Man geht zu 4. über.

Es entsteht ein Niederschlag. Man prüft die Lösung mit *Quecksilberchlorid.* Entsteht keine Fällung, *kein Pyin*, entsteht ein starker Niederschlag: *Pyin*, man überzeugt sich durch *Gallustinctur* und neutrales *essigsaures Bleioxyd.* Vgl. §. 26. Entsteht durch Quecksilberchlorid eine Trübung, so ist möglicher Weise *Chondrin* vorhanden. Man concentrirt einen Theil der Flüssigkeit stark.

Bildet sich eine Gallerte: *Chondrin.* Man überzeugt sich durch das Verhalten der Lösung gegen Alaun und Metallsalze. Vgl. §. 32.

4) Die Flüssigkeit, in der Essigsäure keinen Niederschlag hervorgebracht hat, kann nun von den Derivaten der eiweissartigen Körper noch Glutin enthalten. Man concentrirt einen Theil stark und lässt erkalten; bildet sich eine *Gallerte*: *Glutin;* man überzeugt sich durch das Verhalten der Lösung gegen Quecksilberchlorid. §. 31.

5) Die ursprüngliche Flüssigkeit an und für sich oder, wenn sie Albumin enthält, die von selbem durch Kochen und Filtration befreite wird bei gelinder Wärme auf die Hälfte des Volumens concentrirt und dann zum Sieden erhitzt; man lässt erkalten.

Es entsteht kein Niederschlag: harnsaure Salze sind wahrscheinlich nicht vorhanden. Selbe finden sich auch gewöhnlich wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Sediment, welches die ursprüngliche Flüssigkeit freiwillig abgesetzt hat. Man geht zu 6. über.

Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt Essigsäure zu.

Statt der *früheren amorphen Masse* zeigen sich *unter dem Microscop rhombische Tafeln* von dem Character der *Harnsäure*. Man sammelt selbe und überzeugt sich von ihrer Gegenwart durch Salpetersäure und Ammoniak. S. §. 100.

Der *Niederschlag ist krystallinisch* und wird durch Zusatz von Essigsäure nicht verändert. Spricht für die Gegenwart von *schwefelsaurem Kalk* oder *phosphorsaurer Magnesia.* Man prüft auf diese Verbindungen microscopisch und chemisch.

Ausserdem könnte möglicher Weise der Niederschlag, wenn er krystallinisch ist *Allantoin*, *Leucin*, *hippursauren Kalk*, und *Benzoësäure* enthalten, welche Stoffe in Wasser schwerlöslich sind. Die microscopische Untersuchung und das ganze Verhalten der Substanz muss hier den Gang der Prüfung auf diese Stoffe bestimmen.

6) Die concentrirte Flüssigkeit, in welcher durch Kochen und nachheriges Erkalten kein Niederschlag entstanden ist, wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet, und längere Zeit sich selbst überlassen.

Bilden sich in der Flüssigkeit allmählich Krystalle, so lässt man so lange stehen als sich dieselben noch vermehren. Dieselben können aus Kreatin, Glycin, Thymin, Allantoin, Taurin, Sarcosin, hippursauren Alkalien, Chlornatrium und anderen anorganischen Salzen bestehen.

Man erhitzt etwas der gereinigten Krystalle auf Platinblech; verkohlen dieselben und hinterlassen keinen oder nur geringen Aschenrückstand, so sind sie organischer Natur und näher zu prüfen. Auch hier kann ein allgemeingültiges schematisches Verfahren dieser näheren Prüfung nicht angegeben werden, sondern es müssen sich aus der Form, dem Verhalten und dem chemischen Character der Krystalle die Anhaltspunkte für den Gang der Untersuchung ergeben. Bleiben dagegen die Krystalle beim Erhitzen

auf Platinblech unverändert, oder schwärzen sich nur vorübergehend, und lassen einen geschmolzenen oder ungeschmolzenen feuerbeständigen Rückstand, so sind sie anorganischer Natur und nach den Regeln der Analyse weiter zu untersuchen.

7) Der syrupartige Rückstand an und für sich oder wenn sich darin Krystalle gebildet haben, von diesen getrennt, wird bis nahe zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit Alcohol von 0,83 vollkommen extrahirt.

a) Ein Theilchen der alcoholischen Lösung prüft man mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure; entsteht die characteristische Farbenveränderung in Grün, Blau, Violett, Roth und Gelb: *Gallenfarbstoff*. §. 39.

b) Eine zweite Probe versetzt man mit Zucker und Schwefelsäure; schön purpurrothe Färbung zeigt *Galle* an. §. 106.

c) Eine dritte Probe verdunste man bis nahe zur Trockne, nehme mit Wasser auf, und prüfe mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd, erfolgt Reduction und die Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat: *Zucker*. Man überzeugt sich durch den Geschmack des alcoholischen Auszuges und einen Gährungsversuch mit der ursprünglichen Flüssigkeit. §. 45. 1.

d) Eine grössere Parthie der alcoholischen Flüssigkeit concentrirt man auf ein sehr geringes Volumen, übergiesst den abgekühlten Rückstand mit *reiner*, von salpetriger Säure freier *Salpesäure* und stellt das Gefäss in eiskaltes Wasser oder eine Kältemischung; α) es entsteht ein blättrig krystallinischer Niederschlag von den microkrystallonomischen Charateren des salpetersauren Harnstoffs: *Harnstoff*; §. 53. Man hüte sich vor der Verwechslung mit salpetersauren Alkalien, β) es entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, rascher nach vorgängigem Erhitzen; ist derselbe krystallinisch, so deutet diess auf *Hippursänre* oder *Benzoësäure*. Man überzeugt sich durch die microkrystallonomische Untersuchung. §. 96. und 102.

e) Ein Theil des alcoholischen concentrirten Auszuges wird mit einer syrupdicken Lösung von Chlorzink versetzt; entsteht auch nach längerer Zeit kein krystallinischer Niederschlag: *kein Kreatinin*; entsteht einer, so ist derselbe auf seine Natur weiter zu prüfen; er kann Kreatin und Kreatinin enthalten.

f) Einen letzten Theil endlich des concentrirten alcoholischen Auszuges, der bei Gegenwart freier Säure stark sauer reagiren wird, erwärmt man mit Zinkoxyd, filtrirt heiss und lässt einen Tropfen des Filtrats auf einem Objectgläschen verdunsten.

Es erscheinen unter dem Microscop die characteristischen keulen- und tonnenförmigen Krystallisationen des milchsauren Zinkoxyds: *Milchsäure*. Man überzeugt sich von ihrer Gegenwart, indem man aus einer grösseren Menge der Flüssigkeit ein Salz der Säure rein darzustellen sucht. §. 97.

8) Der in Alcohol unlösliche Rückstand kann ausser anorganischen Verbindungen und Albumin noch eiweissartige Körper, Extractivstoffe und möglicher Weise auch noch Harnsäure, Guanin und Hypoxanthin enthalten. Man erschöpft ihn mit Wasser, welches Casein, Pyin und Extractivstoffe nebst löslichen Salzen aufnimmt, dann mit Salzsäure, welche die unlöslichen Salze und etwa noch vorhandenes Guanin löst; was zurückbleibt kann unlöslich gewordene Proteinverbindungen, Schleim, Harnsäure, Hypoxanthin, möglicher Weise auch Kieselerde enthalten. Man prüft auf diese Stoffe noch näher.

9) Hat man auf die angegebene Weise einen Theil des Materials in die wichtigeren und allgemeiner verbreiteten Stoffe zerlegt, so verdampft man eine weitere Parthie der ursprünglichen Flüssigkeit zur Trockne, pulvert wo möglich den Rückstand und extrahirt ihn mit *Aether*. Der ätherische Auszug, welcher vorzugsweise etwa vorhandene *Fette* enthält wird verdampft, und der Rückstand microscopisch und chemisch näher untersucht.

10) Den mit Aether erschöpften Rückstand äschert man ein, und untersucht die Aschenbestandtheile nach den bei der anorganischen Analyse gültigen Regeln.

Durch die in Vorstehendem beschriebene allgemeine Methode können zwar lange nicht alle im Thierreich vorkommende Verbindungen *direct* nachgewiesen werden, wohl aber die wichtigeren jene, die die Hauptbestandtheile der flüssigen Se- und Excrete bilden.

Hat man nun aber diese letzteren einmal nachgewiesen, und ermittelt, welche derselben in der untersuchten Flüssigkeit *vorherrschend* sind, so wird die Ermittlung der *Natur* der Flüssigkeit keine Schwierigkeit mehr darbieten.

Hat man z. B. in einer Flüssigkeit Faserstoff, Eiweiss und sonst auf dem angegebenen Wege nur Extractivstoffe und Salze nebst etwaigen Formbestandtheilen gefunden, so wird man nicht anstehen, sie zu den serösen Transsudatflüssigkeiten zu zählen und demgemäss die weitere und genauere Untersuchung einzurichten.

Sind die Gallenbestandtheile in der Flüsssigkeit vorwiegend, so wird man auf die Säuren der Galle, auf Taurin, — sind jene des Harns vorwiegend, auf Allantoin, Kreatinin und andere ungewöhnliche Bestandtheile des Harns besondere Rücksicht nehmen u. s. w.

Es wäre geradezu unmöglich, für alle diese Fälle eine allgemeine Methode zu entwerfen, und es muss dem Ermessen jedes Einzelnen, sowie der besondern Natur des Falles vorbehalten bleiben, die Modificationen und Erweiterungen der Methode vorzunehmen, die am Zweckdienlichsten erscheinen.

§. 128.

Allgemeine Methode der qualitativ-chemischen Untersuchung von Geweben und parenchymatösen Flüssigkeiten.

Seitdem *Liebig* durch seine Untersuchung der Flüssigkeiten des Fleisches zeigte, dass auch complexe organisirte festweiche Materien einer exacten und folgenreichen chemischen Bearbeitung zugänglich gemacht werden können, und durch diese Untersuchung in das Dunkel der sogenannten Extractivstoffe ein mächtiger Lichtstrahl drang, sind nach denselben Principien bereits mehrere Gewebe und Organe vom chemischen Standpuncte aus bearbeitet und bemerkenswerthe Resultate erzielt worden.

Der Weg, der bei derartigen Untersuchungen *nach dem gegenwärtigen Standpuncte unseres Wissens* am Zweckmässigsten eingeschlagen wird, ist in seinen allgemeinsten Grundzügen folgender:

Vor Allem arbeite man mit möglichst grossen Mengen Material. Weniger wie 20 Pfunde der zu untersuchenden Substanz sollte man nicht nehmen, wenn man nicht dem Uebelstande ausgesetzt sein will, eine äusserst mühselige Untersuchung umsonst und namentlich ohne irgend entscheidende Resultate durchgeführt zu haben.

Die erste Operation besteht darin, das fragliche Gewebe nach der in §. 2. S. 15. genau angegebenen Methode sorgfältig zu zerkleinern und mit kaltem Wasser vollständig zu extrahiren. Ist diess geschehen, so wird die colirte und von etwa sich ausscheidendem Fett auf mechanischen Wege möglichst befreite Flüssigkeit, die zuweilen *deutlich sauer* reagiren wird, in einen grossen Glaskolben gebracht, dieser in einen Kessel mit Wasser gesetzt, letzteres allmählich bis zum Sieden erhitzt und in dieser Temperatur erhalten, bis eine herausgenommene Probe in einer Glasröhre zum Sieden erhitzt, klar bleibt, und keine Flocken mehr abscheidet.

Durch diese Operation, die übrigens zuweilen mit dem Filtrate zur Abscheidung geringer Mengen von Farbstoff in einer grossen Porzellanschale bis zum Aufwallen der Flüssigkeit wiederholt werden muss, werden *Albumin* und *Farbstoff* entfernt.

Man seiht nun die Flüssigkeiten durch ein Tuch, presst das Gerinnsel aus und filtrirt die vereinigten Flüssigkeiten. Die so gewonnenen Filtrate reagiren nun meist noch sauerer, wie vor der Abscheidung des Albumins, wenn sie überhaupt saure Reaction zeigten. Man muss diese freie Säure entfernen, indem selbe leicht zersetzend auf gewisse Stoffe wirkt, wenn die Flüssigkeiten concentrirt werden.

Zu diesem Behufe setzt man dem Filtrate so lange eine *concentrirte* Lösung von *caustischem Baryt* zu, als dadurch noch ein Niederschlag oder eine Trübung entsteht. Der sich bildende Nie-

derschlag enthält *phosphorsauren Baryt* und *phosphorsaure Bittererde*, geringe Mengen von *schwefelsauren Baryt*, und kann möglicher Weise auch *Harnsäure* und *Hypoxanthin* enthalten. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und stellt ihn bis zur näheren Untersuchung einstweilen bei Seite.

Das Filtrat wird nun in flache Porzellanschalen vertheilt und im Wasserbade bei einer *unter* der Kochhitze des Wassers liegenden Temperatur allmählich concentrirt, wobei man besonders vermeiden muss, dass der obere Rand der Schale heisser wird, wie die Flüssigkeit. Schleimige Häute, die sich zuweilen während des Abdampfens bilden, müssen entfernt aber nicht weggeworfen werden. Sie enthalten gewöhnlich kohlensauren Baryt und eine caseinähnliche Materie, können aber auch Harnsäure und Hypoxanthin enthalten.

Ist die Flüssigkeit auf etwa 1/20 ihres Volumens eingeengt, und hat sie eine dickliche Beschaffenheit angenommen, so stellt man sie an einen mässig warmen Ort und überlässt sie dem weiteren Verdampfen. Bilden sich nun an ihrer Oberfläche, allmählich sich vermehrend kleine, deutliche, kurze farblose Nadeln, so bestehen dieselben wahrscheinlich aus *Kreatin*, und sind nach dieser Richtung näher zu studiren. Man trennt sie von der Mutterlauge wo möglich durch das Filter, wascht sie mit etwas Wasser, dann mit Weingeist, und krystallisirt sie aus Wasser um. Vgl. §. 58.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge, oder wenn auch nach Wochen langem Stehen sich keine Krystalle gebildet haben, der syrupöse Rückstand wird etwas weiter eingedampft und dann allmählich mit kleinen Portionen Alcohol versetzt, bis er sich milchig trübt. Lässt man diese Mischung einige Tage ruhig stehen, und es setzen sich gelbe oder weisse, körnige, blättrige oder nadelförmige Krystalle ab, so können dieselben ausser Kreatin, und wenn durch Barytwasser nicht alle Phosphorsäure ausgefällt worden war, — ausser phosphorsaurer Bittererde *inosinsaures Kali* oder *inosinsauren Baryt* oder ein Gemenge beider Salze enthalten. Um *Inosinsäure* für sich darzustellen, löst man den Absatz in heissem Wasser auf, und setzt eine Auflösung von Chlorbaryum zu; es scheidet sich dann inosinsaurer Baryt aus, der durch eine zweite Krystallisation zu reinigen ist. Aus dem Barytsalz erhält man die Inosinsäure durch Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure. Vgl. §. 107.

Die von etwa vorhandenen inosinsauren Salzen durch Alcohol befreite Flüssigkeit versetzt man mit einer neuen Portion Alcohol, wobei gewöhnlich eine Scheidung in zwei Schichten: eine untere dicke, syrupartige, und eine obere leichtere stattfindet. Die untere Schichte kann in der Kälte Krystalle von Chlorkalium absetzen. Man giesst die leichtere Schichte ab, und versetzt die schwerere mit ihrem Volumen gewöhnlichen Aethers, wobei eine milchige Trübung und in der Ruhe eine neue Scheidung eintre-

ten kann. Die untere schwerere Schichte kann *milchsaures Alkali*, *Inosit* und Salze der *flüchtigen Fettsäuren* enthalten, die leichtere *Kreatinin*, möglicher Weise auch *Thymin.*

Man dampft die äther- und alcolholhaltige Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ab, und lässt stehen. Erstarrt der Rückstand allmählich zu feinen blättrigen Krystallen, so verdünnt man mit etwas Alcohol, filtrirt von der Mutterlauge ab, und behandelt die Krystalle nach vorgängigen Waschen mit Alcohol, mit siedendem Alcohol. Die Krystalle können *Kreatin* und *Kreatinin* enthalten. Das Kreatin scheidet sich aus dem siedendheiss bereiteten Filtrat sogleich nach dem Erkalten ab, aus der Mutterlauge krystallisirt, wenn es vorhanden war, das *Kreatinin* in gelblich gefärbten vierseitigen Tafeln. Dieselben werden mit etwas Bleioxydhydrat und Blutkohle gereinigt, und näher untersucht. Vgl. §. 55.

Scheidet die zur Syrupconsistenz verdunstete äther- und alcoholhaltige Flüssigkeit nach längerem Stehen allmählich warzige krystallinisch-aussehende Massen ab, die aber weich und schmierig sich anfühlen und unter dem Microscop als gelblich gefärbte kuglige Massen erscheinen, so deutet diess auf *Thymin.* Man trennt diese Massen von der Mutterlauge, welche bei weiterem Stehen abermals ähnliche Massen absetzt, vereinigt alle, trocknet sie und reinigt sie durch wiederholte Behandlung mit siedendem Alcohol. Man studirt nun die Eigenschaften des so gereinigten Körpers. Vgl. §. 57.

Wird die syrupdicke schwere Schicht mit der Mutterlauge des Kreatins, Kreatinins und Thymins vereinigt, sämmtlicher noch vorhandener Baryt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme destillirt, so kann das Destillat *flüchtige Fettsäuren* enthalten die nach §. 72. u. 73. zu trennen und näher zu untersuchen sind; aus dem Destillationsrückstande aber können durch Schütteln mit Aether die letzten Antheile der flüchtigen Säuren und sämmtlich vorhandene *freie Milchsäure* gewonnen werden.

Die ätherische Lösung wird zur Syrupsconsistenz verdunstet aufs Neue mit einer Mischung von Alcohol und Aether behandelt, abermals der Aether durch Verdunstung entfernt, der Rückstand mit Kalkmilch bis zur starken alkalischen Reaction vermischt, filtrirt, und der sich aus dem Filtrate allmählich ausscheidende *milchsaure Kalk* durch Waschen mit Alcohol und Umkrystallisiren aus Weingeist von 60 pCt. gereinigt, und näher untersucht. §. 97.

Der durch Schütteln mit Aether von den freien Säuren und namentlich der Milchsäure befreite Destillationsrückstand wird allmählich mit so viel starkem Weingeist versetzt, bis sich die Flüssigkeit trübt, und ruhig stehen gelassen. Nach und nach krystallisirt fast sämmtliches Kali an Schwefelsäure gebunden heraus. Versetzt man fortwährend mit neuen Mengen von Alcohol, so wird man bei Gegenwart von *Inosit* neben den Krystallen des schwefel-

sauren Kalis dem natürlichen Gyps sehr ähnliche Krystalle auftreten sehen. Man giesst dann die Mutterlauge von den gemengten Krystallen ab, legt dieselben auf mehrfach zusammengelegtes Filtrirpapier, und trennt sie so gut es angeht, mechanisch, auch kann man durch Behandlung mit wenig warmen Wasser die leichter löslichen gypsähnlichen Krystalle des Inosits von denen des schwefelsauren Kali's sondern.

Die filtrirte und erkaltete Auflösung liefert dann schon ziemlich reinen in schönen Krystallen anschiessenden *Inosit*, und die Mutterlauge liefert fast bis zum letzten Tropfen neue Mengen desselben. Man reinigt nun vollends durch Umkrystallisiren und studirt die weiteren Eigenschaften nach §. 47.

Hat man auf diese Weise die vom Barytniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nach den durch die bisherigen Ergebnisse derartiger Untersuchungen gebotenen Richtungen untersucht, so schreitet man zur näheren Prüfung des durch Barytwasser in der vom Albumin durch Kochen befreiten Flüssigkeit entstandenen Niederschlags. Er kann wie bereits oben erwähnt, neben phosphorsaurem und schwefelsaurem Baryt und phosphorsaurer Bittererde, Harnsäure und Hypoxanthin enthalten.

Ein Theil des Hypoxanthins und der Harnsäure aber scheidet sich auch mit dem während des Abdampfens der Flüssigkeit in der Form von kohlensaurem Baryt sich abscheidenden Baryt, und am Reichlichsten beim späteren Versetzen mit Schwefelsäure zur Gewinnung der flüchtigen Säuren mit dem schwefelsauren Baryt ab. Man vereinigt daher alle diese Niederschläge, und behandelt sie mit kochender Kalilauge, welche Harnsäure und Hypoxanthin aufnimmt. Man filtrirt, und versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction; entsteht dadurch ein Niederschlag, der unter dem Microscop als eine feinkrystallinische Masse erscheint, in der, wenn sie längere Zeit mit Salzsäure in Berührung bleibt, einzelne deutliche und grosse gelbliche Krystalle wahrnehmbar sind, so deutet diess auf Harnsäure und Hypoxanthin. Man löst dann den Niederschlag nochmals in Kalilauge auf, und versetzt die Lösung mit Chlorammonium, wodurch vorhandene *Harnsäure* als harnsaures Ammoniak gefällt wird, während Hypoxanthin gelöst bleibt. Man dampft die ammoniakalische Lösung im Wasserbade ab, wodurch sich das *Hypoxanthin* als krystallinisches gelbweisses Pulver abscheidet. Durch Auflösen in Ammoniak und abermaliges Verdunsten der Lösung, Aufnehmen in verdünntem Aetzkali und Fällung aus der kalischen Lösung durch einen Strom reiner Kohlensäure wird es weiter gereinigt. Man studirt nun seine Eigenschaften, so wie die des durch Chlorammonium gefällten harnsauren Ammoniaks nach §. 66. u. 100.

Zur Prüfung auf Lungensäure muss man eine eigene Parthie des Materials verwenden. Dieselbe wird ebenso behandelt, wie im Anfange dieses Abschnittes angegeben ist. Die mit Barytwasser

neutralisirte Flüssigkeit wird ebenfalls im Wasserbade eingedampft, wenn sie aber auf $^3/_4$ ihres ursprünglichen Volumens concentrirt ist, wird sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt. Der dadurch entstehende Niederschlag kann die *Lungensäure* enthalten. Derselbe wird so behandelt wie §. 108. angegeben, und daraus etwa vorhandene Lungensäure dargestellt.

Bei der Wichtigkeit des *Harnstoffs* für den Stoffwechsel und bei dem Umstande, dass bereits in einem Organ: der Leber *Zucker* als integrirender Bestandtheil nachgewiesen worden, ist, bei Untersuchung parenchymatöser Flüssigkeiten stets auf diese beiden Stoffe Rücksicht zu nehmen.

Bezüglich ihres Nachweises können wir auf §. 45. und 53. verweisen, wo die dabei nöthigen Vorsichtsmassregeln genau angegeben sind. Stets wird man sie nach Entfernung der eiweissartigen Körper im alcoholischen Extracte zu suchen haben.

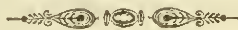
Es bedarf schlüsslich wohl kaum der näheren Auseinandersetzung, dass die in Vorstehendem mitgetheilte Methode je nach der Natur des Objectes und anderer Umstände wird mannigfache Modificationen erleiden können, so wie dass sie nur bereits bekannte Stoffe ins Auge fassen kann. Mit der Auffindung jedes neuen Stoffes wird sie Abänderungen unterworfen sein, aber der allgemeine Gang derselben hat sich gerade zur Auffindung neuer Körper als sehr geeignet schon deshalb erwiesen, weil die Einwirkung stärkerer und zersetzender Agentien dabei möglichst vermieden wird.

§. 129.

Allgemeine Methode der qualitativen Analyse fester thierischer Substanzen.

Hieher gehören Knochen, Concretionen und ähnliche Substanzen.

Die Ermittlung ihrer Natur ist im Allgemeinen leicht, und grossentheils schon durch ihre physicalischen Charatere gegeben. So wird man Knochen und knochenähnliche Neubildungen wohl schon durch ihr Aussehen und ihre histologische Organisation erkennen und bei der chemischen Analyse jene Methode befolgen, die bei den Knochen angegeben ist. Hat man es dagegen mit Concretionen zu thun, so wird man jenes Verfahren einschlagen, welches im zweiten Theile IX. angegeben ist.



ZWEITE ABTHEILUNG.

Specieller Theil.

I.
Analyse des Blutes.

§. 130.

Unsere Kenntnisse von den chemischen Verhältnissen des Blutes der niedersten Thierklassen sind noch ungemein mangelhaft; ausserdem bietet die Analyse des Blutes zunächst für den Arzt und Physiologen Interesse dar; es ist aus diesen Gründen in dem folgenden Abschnitte zunächst das Blut der höheren Säugethiere und des Menschen berücksichtigt. Die angegebenen analytischen Methoden können übrigens auf das Blut aller warmblütigen Thiere, insoferne dasselbe in seinen wesentlichen Bestandtheilen und Eigenschaften mit dem Blute der Säugethiere übereinstimmt, Anwendung finden.

Die physicalischen Eigenschaften des Blutes, sowie seine microscopischen Charactere: Form und Verhalten der Blutkörperchen *als* organisirter Gebilde, gehören nicht in den Bereich der zoochemischen Analyse, sondern in jenen der Physiologie und Histologie. Wir müssen ihre Kenntniss vorausetzen.

Im Allgemeinen ist das Blut als eine Flüssigkeit zu betrachten, in welcher einige Bestandtheile gelöst, während andere darin in Gestalt der Blutkörperchen suspendirt sind.

Bestandtheile des Blutes.

§. 131.

Als nähere Bestandtheile des Blutes hat man bis nun folgende aufgefunden:

I. Organische Stoffe.

Faserstoff, vgl. §. 20., *Albumin*, vgl. §. 19., *Globulin*, vgl. §. 23., *Hämatokrystallin*, vgl. §. 24., *Hämatin*, vgl. §. 35., *Cholestearin*, vgl. §. 49., *Margarin*, *Olein*, *Serolin*, vgl. §. 86., *Zucker*, vgl. §. 45., *Harnstoff*, vgl. §. 53., *Kreatin* und *Kreatinin*, vgl. §§. 58. u. 55., *Hypoxanthin*, vgl. §. 66., *Glutin*, vgl. §. 31., *Harnsäure*, vgl. §. 100., *Hippursäure*, vgl. §. 102., *Milchsäure*, vgl. §. 97., *Essigsäure* und *Ameisensäure*, an Alkalien gebunden, vgl. §. 69. u. 70.; endlich nicht näher bestimmte sogenannte Extractivstoffe.

Glykocholsaures und *taurocholsaures Natron*, sowie *Gallenfarb-*

stoff hat man bis nun im Blute gesunder Menschen und Thiere nicht auffinden können, aber in Krankheiten finden sich diese Stoffe im Blute nicht selten, vgl. §. 103., 104. u. 39.

Es ist ferner zu bemerken, dass die *Milchsäure*, *Essigsäure* und *Ameisensäure* bis nun nur im erkrankten Blute gefunden worden, obgleich es wahrscheinlich, dass sie auch im normalen Blute, wenngleich nicht in solcher Menge vorkommen; *Hypoxanthin* und *Glutin* sind vorzugsweise in erkranktem leukämischen Blute gefunden worden, obgleich das *Hypoxanthin* auch im Rindsblute nachgewiesen wurde. Mit voller Sicherheit ist übrigens die *Harnsäure* ebenfalls nur im erkrankten Blute nachgewiesen.

Des *Serolin's* wurde im I. Theile keine Erwähnung gethan, da es kein chemisches Individuum, sondern vielmehr ein Gemenge mehrer Körper ist. Das Serolin würde zu den Lipoiden zählen, und findet sich im festen Rückstande des Blutserums.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es perlmutterglänzende Flocken, ist in Wasser unlöslich und in kaltem Alcohol wenig löslich, in kochendem Alcohol ist es löslicher, und scheidet sich beim Erkalten aus der alcoholischen Lösung in Formen aus, die unter dem Microscop sich als feine Nadeln und Blättchen darstellen: *Robin et Verdeil,* Atl. Pl. XXXVI. Fig. 2. — In heissem Aether ist es ebenfalls löslich, es schmilzt bei 36°, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, und nicht verseifbar.

II. Anorganische Stoffe.

Wasser, Kali, Natron, Kalkerde, Bittererde gebunden an *Chlorwasserstoffsäure*, *Schwefelsäure*, *Phosphorsäure* und *Kohlensäure; Eisen, Mangan* und *Kieselerde,* zuweilen geringe Spuren von *Blei* und *Kufper*; — in Gasform: *Sauerstoff*, *Stickstoff* und *Kohlensäure.*

Im erkrankten Blute findet man zuweilen *Ammoniak* theils frei, theils gedunden an Kohlensäure. Vgl. §. 110., 111. u. ff.

Allgemeines chemisches Verhalten des Blutes.

§. 132.

Wenn das Blut dem Lebenseinflusse entzogen ist, sei es, dass mit dem Aufhören des Lebens die Thätigkeit des Herzens aufhört, oder sei es, dass Blut aus der Ader gelassen wird, beginnt in selbem eine Veränderung, die ihren Abschluss in der vollendeten *Gerinnung* findet, einem Vorgange, der in dem durch die ganze Masse des Blutes gleichförmig und nahezu gleichzeitig erfolgenden Unlöslichwerden des Faserstoffs begründet ist. Der sich ausscheidende Faserstoff schliesst die Blutkörperchen in sich ein, zieht sich mehr und mehr zusammen und bildet den *Blutkuchen*, — die aufgelöst bleibenden Bestandtheile des Bluts: Eiweiss, Extractivstoffe, Fette und Salze bilden das *Serum* (Blutwasser), eine gelblichgrüne oder rein gelbe klebrige deutlich alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche zuweilen milchig trübe ist (*weisses Blut*, *weisses*

Serum). Diese milchige Trübung rührt entweder von suspendirten Fettkügelchen, oder von einem eiweissartigen, höchst fein vertheilten Körper her.

Das Serum ist sonach eine Lösung von Eiweiss, Extractivstoffen, verseiftem (?) Fett und Salzen in Wasser, — der Blutkuchen ein Gemenge von geronnenem Faserstoff und Blutkörperchen, durchtränkt von Serum. Unter gewissen Umständen, namentlich aber in einigen Krankheiten, ist die Oberfläche des Blutkuchens bis auf wechselnde Tiefe nicht roth, sondern graulich- oder auch wohl gelblich-weiss, und zugleich in einzelnen Fällen napfförmig ausgehöhlt: *Speckhaut, Entzündungshaut, Crusta inflammatoria.*

Die Speckhaut entsteht dadurch, dass die Gerinnung des Faserstoffs erst dann erfolgt, wenn sich die Blutkörperchen vermöge ihrer Eigenschwere bereits bis auf eine gewisse Tiefe der Flüssigkeitssäule gesenkt haben; die Speckkäut ist daher Blutkuchen minus Blutkörperchen, d. h. Faserstoff. Doch will man gefunden haben, dass sich die Speckhaut sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihrem Verhalten (namentlich gegen kochendes Wasser) von gewöhnlichem Faserstoff etwas unterscheide *(Mulder).* Als die Speckhautbildung wesentlich begünstigende Umstände werden angesehen:

1. Langsame, d. i. verspätete Gerinnung des Blutes.
2. Schnellere Senkung der Blutkörperchen.
3. Vermehrte Menge des Faserstoffs.

Ueberlässt man das Blut, so wie es aus der Ader strömt, nicht der Ruhe, sondern schlägt es einige Minuten lang mit einem Quirl, Besen oder Glasstab, so gerinnt der Faserstoff in ziemlich ungefärbten faserigen, auch wohl klumpigen Massen, die sich an den Quirl etc. anlegen.

Die Gerinnung des Blutes kann durch verschiedene chemische Agentien verhindert oder doch wenigstens verlangsamt werden. Vorzugsweise gehören hieher: *schwefelsaures Natron, salpetersaures Kali, Chlornatrium, Chlorkalium, essigsaures Kali und borsaures Natron* (Borax). Doch müssen diese Salze in ziemlicher Menge zugesetzt werden. Auch durch *kohlensaure und caustische Alkalien* wird die Gerinnung verhindert.

Vermischt man defibrinirtes, d. h. durch Schlagen seines Faserstoffs beraubtes Blut mit dem 5—6fachen Volumen einer kalt gesättigten *Glaubersalzlösung,* so wird das Blut filtrirbar, d. h. die Blutkörperchen bleiben, freilich unter theilweiser Zersetzung, fast vollständig auf dem Filter zurück und es läuft eine nur schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit durch. Blut *an und für sich* ist mit Ausnahme des Froschblutes nicht filtrirbar.

Von *Weingeist, Mineralsäuren, Metallsalzen, Gerbsäure* wird das frische Blut in einen dicklichen Brei verwandelt, und zwar in Folge der Einwirkung dieser Substanzen auf die eiweissartigen Verbindungen des Blutes; dasselbe geschieht durch Kochen des Blutes.

Chlorgas entfärbt das Blut und verwandelt es in einen grünlich-gelben schmierigen Brei. Verschiedene andere Gase verändern die Farbe des Blutes; so färbt *Sauerstoffgas und atmosphärische Luft* dasselbe heller roth, *kohlensaures und schwefligsaures* Gas dagegen dunkler. Es ist diess theils in physicalischen Veränderungen, d. h. Formveränderung der Blutkörperchen, theils auch wohl in chemischer Einwirkung begründet.

Leitet man in defibrinirtes und gewässertes Blut einen abwechselnden Strom von Sauerstoff- und Kohlensäuregas, so scheiden sich gewöhnlich sehr bald die Krystalle des Hämatokrystallins aus, indem sich anfänglich die Flüssigkeit trübt, und dann gewöhnlich zu einem dichten Krystallbrei erstarrt.

Wird Blutserum sehr stark *mit Wasser verdünnt*, so trübt es sich und scheidet häufig selbst ein flockiges Sediment nach einigem Stehen aus: *Panum's Serumcasein, Lehmann's neutrales Natronalbuminat.*

Das Blutserum wird durch alle jene Reagentien gefällt, welche fällend und coagulirend auf das Albumin wirken. Vgl. §. 19.

Alle Bestandtheile sind im Blute in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen vorhanden, und im gesunden finden sich Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin und Kreatin, Hypoxanthin, milchsaure und hippursaure Alkalien, endlich Zucker und Serolin nur in sehr geringer Menge; während Albumin, Fibrin, Globulin, Hämatin, Margarin, Olein, Wasser und die Aschenbestandtheile als die vorwiegenden Bestandtheile des Blutes anzusehen sind.

In neuester Zeit wurde auch das Casein, oder eine Modification desselben: das *Serumcasein* als Blutbestandtheil angesprochen; es ist übrigens noch nicht überzeugend bewiesen, dass dieser Stoff wirklich identisch mit dem Milchcasein ist; seine Eigenschaften lassen sich ebenso gut auf die des Natronalbuminats, d. h. einer Verbindung des Albumins mit Natron zurückführen.

Das Blut ist keineswegs eine homogene Lösung seiner Bestandtheile in Wasser, vielmehr besteht dasselbe aus zwei wesentlich verschiedenen Theilen: den Blutzellen, eigenthümlich organisirten Gebilden, vgl. *Funke*, Atl. Taf. IX. und dem Plasma oder der Intercellularflüssigkeit, in welchem die ersteren suspendirt sind. Demgemäss ist auch die Vertheilung der Blutbestandtheile keine gleichförmige, sondern es gehören vielmehr einzelne Bestandtheile des Blutes den Blutkörperchen, und andere dem Plasma ausschliesslich zu.

Das eisenhaltige Hämatin, Globulin und Hämatokrystallin sind den Blutkörperchen eigenthümlich, dagegen Fibrin und Albumin dem Plasma, und so scheinen auch Zucker, Harnstoff, Kreatinin etc. wesentlich dem Plasma anzugehören. Diejenigen Stoffe ferner, welche sich ebensowohl in den Blutkörperchen, als im Plasma oder der Intercellularflüssigkeit finden, sind hier ihrer Menge nach sehr ungleich vertheilt; so ist der Wassergehalt der Intercellularflüssigkeit viel grösser, wie der der Blutkörperchen, und der Gehalt an

festen Stoffen bei letzteren dreimal so gross, wie im Plasma, so ist namentlich auch der Fettgehalt der Blutkörperchen grösser, wie der der Intercellularflüssigkeit.

Von den anorganischen Salzen sind in den Blutkörperchen die Phosphate und Kalisalze vorherrschend, während in der Intercellularflüssigkeit Natronsalze und Chlorverbindungen in überwiegender Menge vorkommen. Nach Abrechnung des den Blutkörperchen eigenthümlichen Eisengehalts findet man im Plasma mehr Salze, als in den Blutkörperchen Schwefelsaure Salze und kohlensaure Alkalien finden sich ebenfalls vorzugsweise im Plasma. Dem grösseren Gehalte an festen Stoffen entsprechend ist endlich das specifische Gewicht der Blutkörperchen höher, wie das der Intercellularflüssigkeit.

Alle diese Verhältnisse macht nachstehendes nach den Untersuchungen C. Schmidt's von *Lehmann* entworfenes Schema anschaulich, wobei wir jedoch ausdrücklich bemerken, dass die Zahlen keine absolute, sondern nur eine relative Geltung haben, und die Zusammenstellung nur ein ungefähres Bild der Vertheilung der *wichtigeren* Blutbestandtheile geben soll.

1000 Theile Blutkörperchen enthalten		1000 Theile Intercellularflüssigkeit enthalten	
Wasser	688,00	Wasser	902,90
Feste Bestandtheile	312,00	Feste Bestandtheile	97,10
Spec. Gewicht	1,0885	Spec. Gewicht	1,028
Hämatin	16,75	Fibrin	4,05
Globulin u. Zellmembran	282,22	Albumin	78,84
Fett	2,31	Fett	1,72
Extractivstoffe	2,60	Extractivstoffe	3,94
Mineralstoffe	8,12	Mineralstoffe	8,55
Chlor	1,686	Chlor	3,644
Schwefelsäure	0,066	Schwefelsäure	0,115
Phosphorsäure	1,134	Phosphorsäure	0,191
Kalium	3,328	Kalium	0,323
Natrium	1,052	Natrium	3,341
Sauerstoff	0,667	Sauerstoff	0,403
Phosphorsaurer Kalk	0,114	Phosphorsaurer Kalk	0,311
Phosphorsaure Bittererde	0,073	Phosphorsauere Bittererde	0,222

Ausser den farbigen oder rothen Blutkörperchen beobachtet man bei der microscopischen Untersuchung des Blutes die sogenannten *farblosen;* dieselben sind hinsichtlich ihrer Structur mit den Lymph- und Eiterkörperchen vollkommen übereinstimmend, ihre chemische Natur ist aber noch nicht erforscht. Sie scheinen übrigens eine eiweissartige Hülle und einen eiweissartigen Inhalt zu besitzen.

Rothe Blutkörperchen vgl. *Funke*, Atl. T. IX.; farblose, *Funke*, Atl. T. VIII., Fig. 6.

Chemische Untersuchung des Blutes.

§. 133.

Eine chemische Untersuchung des Blutes kann sich verschiedene Aufgaben stellen. Entweder beabsichtigt man dabei das nähere Studium noch nicht genügend erforschter Verhältnisse, — die qualitative Ausmittelung und Isolirung der Bestandtheile des Blutes, die Aufsuchung ungewöhnlicher im Blute in der Regel nicht vorkommender oder noch nicht in selbem nachgewiesener Stoffe, oder man will das Gewichtsverhältniss kennen lernen, in welchem die wichtigeren und durch Wägung bestimmbaren Bestandtheile des Blutes vorhanden sind. Im ersten Falle führt man eine *qualitative*, im zweiten eine *quantitative Analyse* des Blutes aus.

Insoferne sich die qualitative Analyse auf die Darstellung und Ausmittelung der im normalen und pathologisch-veränderten Blute vorkommenden Bestandtheile bezieht, ist dazu im I. Theile bei den betreffenden Stoffen die nöthige Anleitung gegeben.

Die quantitative chemische Analyse des Blutes hat entweder nur das Blut *als Ganzes* im Auge und ermittelt das Gewichtsverhältniss seiner Bestandtheile ohne Rücksicht auf die Vertheilung der den Blutkörperchen nicht ausschliesslich eigenthümlichen Bestandtheile in diesen und der Intercellularflüssigkeit, oder sie sucht mit dem chemischen Standpuncte den physiologischen zu verbinden, d. h. sie sucht Blutkörperchen und Intercellularflüssigkeit getrennt der Analyse zu unterwerfen, oder doch wenigstens nach gewissen Principien, die durch die rein-chemische Analyse gelieferten Zahlen auf die Blutkörperchen und das Plasma getrennt zu berechnen.

Von ersterer Art sind die Methoden der quantitativen Blutanalyse von *Scherer*, *Becquerel* und *Rodier*, *Figuier* und *Dumas*, von letzterer die Methode von *C. Schmidt*.

In der neuesten Zeit hat man den Versuch gemacht, die einer getrennten chemischen Analyse unzugänglichen Blutkörperchen auf dem *Wege der Zählung* zu bestimmen (*Vierordt* und *Welcker*). So dankenswerth diese Versuche sind, so unreif erscheinen sie bis nun für die Aufnahme in ein Werk, welches sich die Aufgabe stellt, nur dem Kreise divergirender Ansichten und ungeschlossener Discussion möglichst entrückte Methoden aufzunehmen. Auch mit den neuesten Modificationen *Welcker's* ruht die Methode der Zählung der Blutkörperchen auf sehr schwankenden hypothetischen Grundlagen, die geringsten Beobachtungsfehler ziehen enorme Differenzen der Resultate nach sich, und zu alledem ist die Ausführung derselben noch immer sehr zeitraubend. Der Versuch *Vierordts* endlich, die Zählung der Blutkörperchen zur chemischen Analyse des Blutes, und namentlich als Unterlage für die gesonderte Analyse der Blutkörperchen und der Intercellular-

flüssigkeit zu benützen, hat dieses Problem nicht gelöst, und erst neuerlich vom mathematischen Standpuncte aus Anfechtung erfahren.

Ebenso wenig durch Controle erhärtet und bewährt erscheint die Methode *Welcker's*, den Gehalt des Blutes an gefärbten Körperchen durch die bei methodischer Verdünnung desselben entstehende Färbung nach gewissen Farbenscalen zu bestimmen.

Wir glauben daher um so mehr recht zu thun, wenn wir die gedachten Methoden in unser Werk nicht aufnehmen, als sie ja, vorausgesetzt, sie hätten sich wirklich alle bewährt, gar nicht in den Bereich der *chemischen* Analyse fallen, und sich selbst nicht einmal auf Gewichtsverhältnisse beziehen lassen, wobei wir keineswegs leugnen wollen, dass sie dem Arzte und Physiologen unter gegebenen Umständen verwerthbare Resultate geben können.

Es folgen die zweckmässigsten Methoden der chemischen Blutanalyse, wie sie namentlich für physiologische und pathologische Zwecke am Anwendbarsten erscheinen. Es ist dabei nur auf die wesentlicheren und einigermassen genau bestimmbaren Bestandtheile des Blutes Rücksicht genommen.

§. 134.

Quantitative Analyse des Blutes.

Sie zerfällt in die Ausführung der Analyse selbst und in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

§. 135.

I. Methode von Scherer.

Apparate und Erfordernisse:

1. Zwei Cylindergläschen circa $1^1/_2$ Unzen fassend mit darauf passenden Glasplatten.
2. Drei bis vier Porzellanglühschälchen.
3. Eben so viel grössere Porzellanschalen.
4. Mehrere Cylindergläser von ungefähr 20—30 Grammes Inhalt.
5. Zwei bis drei Uhrgläser von grösserer Façon.
6. Glasstäbe.
7. Filtra.
8. Einfache und doppelte Weingeistlampen.
9. Ein viereckiger Lappen von starker nicht zu grober Leinwand von circa 18—20 C. Breite und Länge.
10. Starker Bindfaden.
11. Luft- und Wasserbad.
12. Ein bis zwei Kölbchen.

§. 136.

Ausführung der Analyse.

Das in zwei Cylindergläschen (1) aufgefangene Blut wird mit Glasplatten bedeckt, um die Verdunstung des Wassers mög-

lichst zu verhindern, und sodann der vollständigen Gerinnung überlassen. Ist diese erfolgt, so wird die Adhäsion des Blutkuchens zu den Rändern des Glases durch vorsichtiges Ablösen mit einem feinen, scharfen Messer aufgehoben, um die Zusammenziehung des Blutkuchens und dadurch die Ausscheidung des Serums zu befördern.

A. Analyse des Serums.

Von der einen Blutportion wird das Serum vorsichtig abgegossen und in zwei Hälften getheilt. A. und B.

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Bestandtheile.*

Eine Hälfte des Serums: A. oder eine Parthie davon, wird in ein vorher *genau gewogenes* Porzellanglühschälchen gebracht, das Schälchen sammt dem Serum gewogen, und zwar so rasch wie möglich, das Gewicht des Schälchens allein von dem Gewicht des Schälchens + Serum abgezogen, und dadurch die Menge des zur Bestimmung verwendeten Serums gefunden.

Das Schälchen sammt dem Serum wird im Sand- oder Wasserbad vorsichtig bis nahe zur Trockne eingedampft, dann aber in ein Luftbad gebracht, und dort bei einer Temperatur von 110° C. so lange getrocknet, bis es, wiederholt gewogen, nicht mehr an Gewicht abnimmt.

Das Gewicht des Schälchens vom Gewicht des Schälchens + Serumrückstand abgezogen ergibt die Menge des Rückstandes, das Gewicht des Rückstandes vom Gewicht des ursprünglich angewandten Serums subtrahirt jene des Wassers.

Der Serumrückstand wird nun mit dem Schälchen über der *Berzelius*'schen Weingeistlampe vorsichtig, um Uebersteigen der sich zuweilen aufblähenden Masse zu verhüten, verkohlt, dann aber bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle mit daran gelegtem Deckel stärker erhitzt. Ist alle Kohle verbrannt, so lässt man das Glühschälchen vollständig abkühlen und wägt. Was die Asche mehr wiegt, als das Gewicht des Schälchens beträgt, wird als anorganische Salze des Serums in Rechnung gebracht.

2. *Bestimmung des Eiweisses, der Extractivstoffe und löslichen Salze.*

Die zweite Hälfte des Serums B. oder eine Parthie davon, etwa 4—5 Grammes, wird in einem vorher genau tarirten Gläschen abgewogen, das Gewicht des Gläschens vom Gewicht des Gläschens + Serum abgezogen und wie folgt weiter verfahren.

In einer etwa 1½—2 Unzen fassenden Porzellanschale werden ungefähr 15—20 Grammes destillirtes Wasser durch eine darunter gestellte einfache Weingeistlampe zum vollständigen Kochen gebracht; das abgewogene Serum wird nun mit der Vorsicht, dass kein Verlust stattfindet, hineingegossen (während das Wasser noch kocht), das Gläschen noch einige Male mit kleinen Mengen Was-

sers ausgespült und das Spülwasser zu dem übrigen Serum gebracht. Man lässt nun das Ganze wieder zum vollständigen Kochen kommen und spritzt vorsichtig mit einem in *Essigsäure* getauchten Glasstäbchen so lange kleine Tröpfchen dieser Säure in die kochendheisse Flüssigkeit, bis eine vollständige, grossflockige Gerinnung des Albumins eingetreten ist und das Wasser klar und hell sich von dem coagulirten Eiweiss trennt. Hat man zu viel Essigsäure genommen, so bleibt das Wasser milchig trüb. In diesem Falle kann man durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und abermaliges Kochen in der Regel noch helfen. Auch bei nicht hinreichender Essigsäuremenge scheidet sich das Eiweiss nicht gut ab.

Ist die Coagulation gut gelungen, so wird das Coagulum durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser vollständig ausgewaschen, und nach Beendigung des Auswaschens das sammt dem Waschwasser in einem Cylinderglase sorgfältig gesammelte Filtrat zur Bestimmung der Extractivstoffe und löslichen Salze bei Seite gestellt.

Das coagulirte Eiweiss aber wird *noch feucht* vom Filter heruntergenommen, was leicht und vollständig mit einem Platinspatel gelingt (auch wohl Glasspatel oder einer Messerklinge), wenn man dasselbe nicht zu trocken werden lässt, — sodann auf ein genau gewogenes Uhrglas gebracht, im Luftbad bei 110° C. so lange getrocknet, als es noch an Gewicht abnimmt, und dann gewogen. Zieht man von dem Gewicht des Uhrglases + getrocknetes Eiweiss jenes des Uhrglases ab, so erhält man jenes des Eiweisses für die angewendete Menge Serum, welches als solches in Rechnung gebracht wird.

Die vom coagulirten Eiweiss abfiltrirte Flüssigkeit wird nun in einer Porzellanschale abgedampft, der Rückstand sorgfältig in ein Porzellan-Glühschälchen gebracht, welches vorher genau gewogen worden war, im Luftbad bei 110° C., so lange er noch an Gewicht abnimmt, getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht nach Abzug des Schälchens entspricht jenem *der Extractivstoffe und Salze*. Man bringt nun das Schälchen sammt dem Rückstand über die *Berzelius*'sche Lampe, und glüht, bis die Kohle vollständig verbrannt ist, lässt auskühlen und wägt wieder. Der Gewichtsverlust, welchen Rückstand + Schälchen durch das Glühen erlitten hat, entspricht den Extractivstoffen, das Gewicht des geglühten Rückstandes den löslichen anorganischen Salzen. Durch Abziehen der löslichen Salze vom in 1. gefundenen Gesammtgehalte des Serums an anorganischen Salzen kann die Menge der unlöslichen gefunden werden.

Im Falle Spuren von Eiweiss uncoagulirt geblieben waren, setzt das Filtrat vom Eiweisscoagulum während des Abdampfens feine Häutchen ab. Man hilft sich dann so, dass man ohne Weiteres vollständig zur Trockne verdampft, den Rückstand in Was-

ser löst und das unlöslich Bleibende mit dem übrigen Eiweiss vereinigt, trocknet und in Rechnung bringt.

B. Analyse des Gesammt-Blutes.

Das im zweiten Gläschen aufgefangene und vollkommen geronnene Blut wird sorgfältig in ein tarirtes Gefäss übergeleert und gewogen.

Bequem ist es, von vorneherein das Blut zur Bestimmung der nachfolgenden Bestandtheile in einem *gewogenen* Cylindergläschen aufzufangen und dann selbes sammt dem Blute zu wägen.

Diese zweite Portion des Blutes dient zur Bestimmung des Faserstoffs, der festen Theile des ganzen Blutes, der Salze, der Blutkörperchen, des Eiweisses, der Extractivstoffe des ganzen Blutes und, wo es von Interesse ist, auch des Fettgehaltes.

1. *Bestimmung des Faserstoffs.*

Ueber eine entsprechend grosse Porzellanschale spannt man ein Stück starker, nicht zu grober Leinwand (vergl. App. und Erfordern. Nr. 9), bringt das gesammte (gewogene) Blut, — Blutkuchen und Serum, — darauf, fasst nun die vier Enden des Leinwandläppchens zusammen, bildet dadurch ein Säckchen, bindet selbes *ober dem Blutkuchen* mittelst starken Bindfadens fest und mit der Vorsicht zu, dass nichts vom Blutkuchen eingeschnürt wird, und knetet nun letzteren mit zwei Fingern vorsichtig *und ohne Wasser anzuwenden* aus. Das Ablaufende lässt man in die untergestellte Porzellanschale abfliessen. Durch öfteres Eintauchen des Säckchens in das bereits abgeflossene Serum wird das Auspressen sehr erleichtert und die möglichste Gleichförmigkeit der Blutmischung erzielt. Bemerkt man in dem Linnen ausser dem Faserstoff keine Blutcoagula mehr, ist, mit anderen Worten, der Faserstoff von Serum und Blutkörperchen möglichst getrennt, so legt man das Säckchen in Wasser, knetet den darin befindlichen Faserstoff unter Wasser so lange aus, als letzteres noch gefärbt abläuft, nimmt ihn, wenn er vollkommen weiss geworden, vollständig aus dem Säckchen, was am Besten auf die Weise geschieht, dass man das Säckchen durch Lösen des Bindfadens öffnet, den Lappen ausbreitet, und nun mit einer reinen Pincette, nachdem die Hauptmasse des Faserstoffs bereits auf das tarirte Uhrglas gebracht ist, die einzelnen hie und da zerstreuten Partikelchen des Faserstoffs zum Uebrigen bringt. Der Faserstoff sammt dem tarirten Uhrglase wird nun im Luftbade bei 110°, bis sein Gewicht constant bleibt, getrocknet und gibt gewogen nach Abzug des Uhrglases das Gewicht des Faserstoffs auf die verwendete Menge Blut. Er wird als solcher in Rechnung gebracht.

2. *Bestimmung der festen Theile, des Wassers und der anorganischen Salze.*

Das durch Auspressen des Blutkuchens erhaltene faserstoff-

freie Blut theilt man in drei Parthieen: A, B, C, wägt dieselben genau ab und verwendet sie wie folgt: Die erste Parthie: A, wägt man in ein tarirtes Porzellanglühschälchen (man nehme höchstens 3—4 Grammes defibrinirten Blutes) und verwendet sie zur Bestimmung der festen Theile, des Wassers und der anorganischen Salze. Zu diesem Zwecke verfährt man genau so, wie beim Serum angegeben ist.

3. *Bestimmung der Blutkörperchen, des Eiweisses, der Extractivstoffe und löslichen Salze.*

Man verwendet hiezu die Parthie B, dem Gewichte nach 4—5 Grammes ungefähr; man verfährt genau so, wie bei der Bestimmung des Eiweisses mit dem Serum. Das Blut wird nämlich in kochendes Wasser eingetragen, zur Bewirkung vollständiger Coagulation mit den bereits angegebenen Cautelen Essigsäure zugesetzt, das Coagulum, = Blutkörperchen + Eiweiss, abfiltrirt, vollständig ausgewaschen, *noch feucht* vom Filter auf ein tarirtes Uhrglas gebracht, im Luftbad bei 110° vollständig getrocknet (was viel Geduld in Anspruch nimmt), gewogen und als Blutkörperchen + Eiweiss in Rechnung gebracht. Die vom Blutcoagulum abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun noch die Extractivstoffe und löslichen Salze. Durch Eindampfen, Trocknen und Glühen des Rückstandes erhält man ihr Gewicht, gerade so, wie beim Serum angegeben ist.

4. *Bestimmung des Fettes.*

Man verwendet hiezu die dritte Portion des defibrinirten Blutes C, dem Gewichte nach mag sie ungefähr 5—6 Grammes betragen. Dieselbe wird in einer Porzellanschale, zuletzt im Luftbad vollständig getrocknet, der Rückstand fein zerrieben und gewogen. Das gewogene Blutpulver bringt man sodann in ein *vollkommen trockenes* Kölbchen, übergiesst es mit Aether und lässt es damit einige Zeit unter wiederholtem Umschütteln digeriren. Man lässt absetzen, giesst den Aether ab, und zwar am Besten in ein Cylindergläschen, giesst neuen Aether auf das Blutpulver und wiederholt diese Operationen so lange, bis der Aether nichts mehr aufnimmt. Die ätherischen Auszüge werden in einem tarirten Cylindergläschen verdunstet und der Rückstand als Fett in Rechnung gebracht. Zur Controle kann man auch das rückständige Blutpulver auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter werfen, sammt dem Filter im Luftbad trocknen und wägen. Das Gewicht nach Abzug des Filters, vom Gewicht des ursprünglichen verwendeten Pulvers abgezogen, gibt ebenfalls die Menge des Fetts.

Was den Gang und die Aufeinanderfolge der einzelnen Operationen anbelangt, so ist diess im Allgemeinen natürlich dem reiflichen Ermessen des Ausführenden überlassen. Als Hauptgrundsatz gilt auch hier: Eile mit Weile; auch versteht es sich von selbst, dass man mit dem Beginne einer Operation nicht so lange

warten wird, bis die bereits begonnene vollendet ist; im Gegentheil wird man so viel wie möglich gleichzeitig in Arbeit nehmen und namentlich die verschiedenen Rückstände *möglichst gleichzeitig trocknen*, wozu sich das abgebildete Luftbad Fig. 5. besonders eignet. Vor allem aber warte man mit der Bestimmung der übrigen Blutbestandtheile nicht, bis der Faserstoff ausgewaschen ist, sondern lege diesen zurück, nachdem er ausgepresst ist, d. h. lasse ihn in Wasser liegen, und nehme vor Allem die Wägungen mit dem defibrinirten Blute vor, um dem Verdunstungsverluste möglichst vorzubeugen.

§. 137.

Berechnung der Analyse.

Durch die Ausführung der Analyse selbst werden zunächst nur Zahlen gefunden, die sich auf die zur Analyse verwendeten Gewichtsmengen beziehen; um jedoch einen Vergleich der Analysen unter einander möglich zu machen, ist es nöthig, alle Bestandtheile auf ein und dieselbe Quantität Blut zu berechnen. Man ist übereingekommen, alle Blutbestandtheile *auf* 1000 *Theile Blut* zu berechnen. Bei der Methode *Scherer's* ist die Bestimmung der Blutkörperchen eine indirecte, d. h. man bestimmt Blutkörperchen und Eiweiss des Blutes zusammen. Durch eine Formel ist nun aber die Menge des Albumins des Blutes aus dem Albumin des Serums zu finden und dann die gefundene Zahl von der Zahl für Blutkörperchen + Eiweiss abzuziehen, wodurch man die Zahl der Blutkörperchen erhält. Die Art der Berechnung wird durch folgendes Beispiel klar werden.

Beispiel.

Analyse des Serums.

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Bestandtheile.*

Das Porzellanglühschälchen wiegt: 8,325 Grammes.

Das Schälchen *mit Serum:*	12,233 Gr.
davon ab:	8,325 „
	3,908 Serum.
Serumrückstand mit Schälchen:	8,674 Gr.
Schälchen:	8,325 „
	0,349 Rückstand.

3,908 Gr. Serum gaben 0,349 Gr. Rückstand, wie viel Rückstand geben 1000 Theile Serum?

3,908 Serum verhalten sich zu 0,349 Rückstand, wie 1000 Serum zu x Rückstand.

$$3{,}908 : 0{,}349 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}349 \times 1000}{3{,}908} = x = 89{,}55$$

In 1000 Theilen Serum sind sonach 89,55 feste Stoffe. Wie viel Wasser?

1000,00 Serum
davon ab: 89,55 feste Stoffe
910,45 Wasser.

Der Serumrückstand geglüht wiegt mit Schälchen

8,366 Gr.
Schälchen 8,325 „
0,041 Salze.

Wenn in 3,908 Serum: 0,041 anorganische Salze, wie viel in 1000 Serum?

$$3{,}908 : 0{,}041 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}041 \times 1000}{3{,}908} = x = 10{,}49$$

In 1000 Theilen Serum sind sonach 10,49 anorganische Salze.

2. *Bestimmung des Eiweisses, der Extractivstoffe und löslichen Salze.*

Das Porzellanschälchen wiegt: 14,744 Gr.
Porzellanschälchen mit Serum: 19,438
Schälchen 14,744
4,694 Serum.

Das getrocknete Eiweisscoagulum sammt Uhrglas wiegt:

6,666 Gr.
das Uhrglas: 6,318 „
0,348 Eiweiss.

4,694 Gr. Serum geben 0,348 Eiweiss; wie viel Eiweiss ist in 1000 Theilen Serum?

$$4{,}694 : 0{,}348 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}348 \times 1000}{4{,}694} = x = 74{,}15$$

In 1000 Theilen Serum sind sonach 74,15 Albumin.

Die vom Albumincoagulum abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft gibt einen Rückstand, der im tarirten Porzellanglühschälchen *sammt diesem* wiegt: 12,414 Gr.
Schälchen: 12,345 „
0,069 Rückstand.

Nach dem Glühen wiegt Schälchen sammt Rückstand:

12,386 Gr.
Schälchen: 12,345 „
0,041 Salze.

Der ursprüngliche Rückstand: 0,069 Gr., entsprach Extractivstoffen und Salzen, die Salze betragen 0,041 Gr. daher:

0,069 Gr.
— 0,041 „
0,028 Extractivstoffe.

Wenn in 4,694 Serum 0,041 lösliche Salze, wie viel in 1000?

$$4{,}694 : 0{,}041 = 1000 : v$$

$$\frac{0{,}041 \times 1000}{4{,}694} = x = 8{,}74$$

Die Menge der löslichen Salze in 1000 Theilen Serum ist sonach = 8,74.

Wenn in 4,694 Gr. Serum 0,028 Fxtractivstoffe, wie viel Extractivstoffe in 1000 Serum?

$$4{,}694 : 0{,}028 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}028 \times 1000}{4{,}694} = x = 5{,}96$$

In 1000 Theilen Serum sind daher 5,96 Extractivstoffe.

Analyse des Gesammt-Blutes.

1. *Bestimmung des Faserstoffs.*

Das Glas, welches zur Aufsammlung der zweiten Blutportion (zur Analyse des Gesammtblutes bestimmt) diente, wog: 32,645 Grms.

Cylinderglas mit Blut:	69,575
davon ab:	32,645
	36,930 Blut.

Der getrocknete Faserstoff *sammt Uhrglas* wog:

	4,130 Gr.
Uhrglas:	4,045 „
	0,085 Faserstoff.

$$36{,}930 : 0{,}085 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}085 \times 1000}{36{,}930} = x = 2{,}30$$

In 1000 Theilen Blut sind 2,30 Faserstoff.

2. *Bestimmung der festen Theile, des Wassers und der anorganischen Salze.*

Das Porzellanschälchen sammt defibrinirtem Blute wog:

	16,277 Gr.
Schälchen:	13,289 „
	2,988 defibr. Blut.

Schälchen mit getrocknetem Rückstand:	13,930 Gr.
ab:	13,289 „
	0,641 Rückstand.

$$2{,}988 : 0{,}641 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}641 \times 1000}{2{,}988} = x = 214{,}52$$

In 1000 Theilen *defibrinirten* Blutes sind 214,52 Theile Rückstand.

Es ist aber der Rückstand des gesammten Blutes zu finden; diess geschieht einfach dadurch, dass man zum Rückstand des defibrinirten Blutes die gefundene Menge des Faserstoffs addirt; daher in unserem Falle:

$$\begin{array}{r} 214{,}52 \\ +\ \ 2{,}30 \\ \hline 216{,}82 \end{array}$$ Gesammtrückstand des Blutes in 1000 Th.

Wie viel beträgt das Wasser?

1000,00 — 216,82 = 783,18 Wasser in 1000.

Das Schälchen mit *geglühtem* Blutrückstand wog:

13,321 Gr.
Schälchen: 13,289 „
0,032 anorganische Salze für 2,988 defibr. Blut.

$$2{,}988 : 0{,}032 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}032 \times 1000}{2{,}988} = x = 10{,}71$$

3 *Bestimmung der Blutkörperchen, des Albumins, der Extractivstoffe und löslichen Salze.*

Gläschen mit defibrinirtem Blut: 23,606 Gr.
Gläschen: 19,321 „
4,285 Blut.

Uhrglas mit getrocknetem Coagulum: 8,115 Gr.
Uhrglas: 7,245 „
0,870 Coagulum,

entsprechend Blutkörperchen und Eiweiss für 4,285 defibrinirten Blutes.

$$4{,}285 : 0{,}870 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}870 \times 1000}{4{,}285} = x = 203{,}03$$

In 1000 Blut sind also 203,03 Blutkörperchen und Eiweiss; es ist nun die Menge der *Blutkörperchen allein* zu ermitteln.

Aus der Analyse des Serums weiss man, dass sich das Wasser desselben zum Eiweiss verhält wie 910,45 : 74,15. — Man kann sich vorstellen, dass die Blutkörperchen in einer Eiweisssolution schwimmen und von derselben, als mit einer der End- und Exosmose fähigen Membran begabt, überall gleichmässig durchtränkt sind. Ist diese Voraussetzung richtig, so wird man aus dem durch die Analyse ermittelten Wassergehalt des ganzen Blutes auch den Eiweissgehalt des Blutes zu berechnen im Stande sein, es wird sich dann nämlich der Wassergehalt des Serums zum Eiweissgehalt des Serums verhalten wie der Wassergehalt des Blutes zum Eiweissgehalt des Blutes.

Nimmt man das Wasser des Serums = a
Eiweiss „ „ = b
Wasser „ Blutes = a′

so ist die Proportion: a : b = a′ : x $\frac{b \,.\, a'}{a} = x$

Hat man so den Eiweissgehalt des Blutes berechnet, so zieht man die gefundene Zahl ab von dem bereits gefundenen und berechneten Gehalt des Blutes an Blutkörperchen + Eiweiss; der Unterschied ist = dem Gewichte der Blutkörperchen. In unserem gewählten Beispiele hätten wir also:

Wasser des Serums.		Eiweiss des Ser.		Wasser des Bl.		Eiweiss des Bl.
910,45	:	74,15	=	783,18	:	x

$$\frac{74{,}15 \times 783{,}18}{910{,}45} = x = 63{,}78$$

In 1000 Theilen Blut sind sonach 63,78 Eiweiss.

Die Menge von Eiweiss *und* Blutkörperchen beträgt:
203,03 Gr. in 1000 Th.
davon ab: 63,78 Eiweiss bleiben
139,25 Blutkörperchen.

Die vom Blutcoagulum abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft gab einen Rückstand, der in ein tarirtes Porzellanschälchen gebracht nach dem vollständigen Trocknen sammt dem Schälchen wog:
10,506 Gr.
das Schälchen 10,446 Gr.
0,060 Rückstand.

Geglüht wog Schälchen sammt Rückstand:
10,484 Gr.
ab: 10,446 Gr.
0,038 lösl. Salze für 4,285 Gr. Blut.

Der nicht geglühte Rückstand ist = 0,060 Gr.
geglüht: = 0,038 Gr. (Salze)
0,022 Extractivstoffe für 4,285 Blut.

Berechnung der Salze auf 1000:

$$4{,}285 : 0{,}038 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}038 \times 1000}{4{,}285} = x = 8{,}86$$

In 1000 Blut: lösl. Salze = 8,86.

Berechnung der Extractivstoffe auf 1000:

$$4{,}285 : 0{,}022 = 1000 : x$$

$$\frac{0{,}022 \times 1000}{4{,}285} = x = 5{,}13.$$

4. *Bestimmung des Fettes.*

Das getrocknete Blutpulver sammt Kölbchen wog:

16,422 Gr.
Kölbchen: 12,423 Gr.
3,999 Blutpulver aus defibr. Blut.

Das Gläschen mit Aetherrückstand, d. h. Fett, wog:

26,510 Gr.
Gläschen: 26,505 Gr.
0,005 Fett.

Wenn in 3,999 Blutrückstand 0,005 Fett enthalten sind, wie viel Fett sind enthalten in 214,52, d. h. dem Gesammtrückstand des defibrinirten Blutes in 1000 Th.

$$3,999 : 0,005 = 214,52 : x$$

$$\frac{0,005 \times 214,52}{3,999} = x = 2,68.$$

In 1000 Th. faserstofffreien Blutes sind 2,68 Fette.

§. 138.

Zusammenstellung der Resultate.

Die auf 1000 berechneten Zahlen stellt man in folgender Weise zusammen:

In unsem gewählten Beispiele:

In 1000 Serum sind enthalten:	
Wasser	910,45
Feste Stoffe	89,55
Eiweiss	74,15
Extractivstoffe	5,96
Lösliche Salze	8,74
	88,85
Differenz	0,70

Die Gesammtmenge der anorganischen Salze des Serums betrug: 10,49 in 1000 Th.

In 1000 Blut sind enthalten:	
Wasser	783,18
Feste Stoffe	216,82
Faserstoff	2,30
Blutkörperchen	139,25
Eiweiss	63,78
Extractivstoffe	5,13
Lösliche Salze	8,86
	219,32
Differenz	2,50

Die Gesammtmenge der anorganischen Salze des Blutes betrug: 10,71 in 1000. In 1000 Th. defibrinirten Blutes waren ferner 2,68 Fett enthalten.

Sowohl Fette, als unlösliche Salze, welch letztere man erhält, wenn man das Gewicht der löslichen Salze vom Gesammtgewicht der anorganischen Stoffe abzieht, — pflegt man nicht in der Zusammenstellung der Analyse selbst anzuführen, weil sie gewissermassen selbst wieder Bestandtheile der meisten Bestandtheile des Blutes sind, aber nicht auf diese einzelnen Bestandtheile repartirt werden können.

Bemerkungen. Die Methode von *Scherer* ist wegen der Reinlichkeit der Ausführung, welch letztere bei einiger Uebung in che-

mischen Arbeiten keine bedeutenden Schwierigkeiten darbietet, so wie wegen des Umstandes, dass alle Bestandtheile durch *Wägung* gefunden werden, sehr zu empfehlen, es ist durch sie nämlich eine Controle für die Genauigkeit der Ausführung gegeben, welche natürlich bei Methoden, die einzelne Bestandtheile aus dem Verluste bestimmen, fehlt.

Was die durch diese Methode gewonnenen Einzelresultate anbelangt, so ist vor Allem hervorzuheben, dass die Bestimmung der Blutkörperchen eine indirecte ist; es werden nämlich nicht die Blutkörperchen für sich gewogen, sondern ihre *coagulablen Bestandtheile* mit dem Eiweiss des Blutes collectiv; um nun die Menge der coagulablen Bestandtheile der Blutkörperchen zu erfahren, muss vom Blutkörperchen- und Eiweisscoagulum der Albumingehalt des Blutes abgezogen werden. Der Albumingehalt des letzteren lässt sich aber ebenfalls nicht für sich bestimmen, sondern wird aus dem Albumingehalte des gesondert analysirten Serums berechnet, und zwar nach einer theoretisch-unrichtigen Voraussetzung, nämlich der, dass die Blutkörperchen von der sie umspielenden Eiweisssolution: dem Plasma gleichmässig durchtränkt sind. — Im Allgemeinen erhält man nach *Scherer* das Gewicht der Blutkörperchen niedriger, wie nach anderen Methoden; und zwar namentlich desshalb, weil nach *Scherer* nur die coagulablen Bestandtheile der Blutkörperchen bestimmt werden, und ihr Salzgehalt ausser Rechnung kömmt, weil ferner durch den Essigsäurezusatz während des Kochens auch etwas Erdphosphate ausgezogen werden, endlich weil durch das Verfahren bei der Faserstoffbestimmung leicht Blutkörperchen für die Bestimmung verloren gehen. — Auf die Vertheilung der anorganischen Salze in Blutkörperchen und Plasma wird bei dieser Methode keine Rücksicht genommen, sondern das Blut vom chemischen Standpuncte betrachtet und als Ganzes analysirt. Fette und Salze werden nach *Scherer's* Methode nicht weiter getrennt, wollte man letztere trennen, so hätte diess weiter keinen Anstand, und müsste die Trennung nach den Regeln der analytischen Chemie ausgeführt werden.

§. 139.

II. Methode von Becquerel und Rodier.

Diese Methode unterscheidet sich von der vorigen wesentlich dadurch, dass der Faserstoff aus dem geschlagenen Blute bestimmt, und die trockenen Blutkörperchen auf andere Weise ermittelt werden.

Apparate und Erfordernisse:

1. Ein nicht zu dünnwandiges Cylinderglas von ungefähr 2—2½ Unzen Inhalt, mit einem dazu passenden an beiden Enden gut abgerundeten Glasstabe.
2. Einige Porzellanglühschälchen.
3. Cylindergläser, eines von 1—1½ Unzen Inhalt.

4. Grössere Porzellanschalen.
5. Filter.
6. Glasstäbe.
7. Einfache und doppelte Weingeistlampen.
8. Ein viereckiger Lappen von starker nicht zu grober Leinwand (wie oben bei *Scherer*).
9. Bindfaden.
10. Luft- und Wasserbad.
11. Mehrere Uhrgläser.
12. Ein bis zwei Kölbchen.

§. 140.

Ausführung der Analyse.

Man fängt das Blut unmittelbar aus der Ader in zwei Parthien auf.

Die eine Parthie wird in einem Cylinderglase aufgefangen (1), dessen *Gewicht sammt dem dazu gehörigen Glasstabe* bekannt ist, und mittelst des Glasstabs so lange geschlagen (gequirlt), bis sich der Faserstoff in flockigen, faserigen oder auch wohl klumpigen Massen abgeschieden hat. Diese Parthie dient zur Bestimmung des Faserstoffs, des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze. Man nehme 30—40 Grammes Blut.

Die zweite Parthie, ungefähr 1—1½ Unzen, sammelt man in einem Cylinder, den man mit einer mattgeschliffenen Glasplatte bedeckt, oder besser in einem mit eingeriebenen Glasstöpsel versehenen Cylinder. Dieses Blut wird ruhig hingestellt und der Coagulation überlassen. Es dient zur Bestimmung der Serumbestandtheile, sowie zur Ermittlung der physicalischen Eigenschaften des Blutkuchens, Serums u. s. f.

1. *Bestimmung des Faserstoffs.*

Nachdem das Blut der ersten Parthie so lange geschlagen worden, bis sich der Faserstoff vollständig abgeschieden hat, was gewöhnlich 5—10 Minuten in Anspruch nimmt, bringt man *das Glas sammt Blut und Glasstab* auf die Wage und bestimmt das Gewicht. Wird von dem Gesammtgewicht das bereits bekannte des Glases mit Glasstab abgezogen, so erhält man das Gewicht des zur Faserstoffbestimmung verwendeten Blutes.

Nach dem Wägen bringt man Blut und Faserstoff auf den über einen Glascylinder gespannten Leinwandlappen; das faserstofffreie Blut läuft in den Glascylinder ab, der Faserstoff aber bleibt auf der Leinwand zurück. Man bildet ein Säckchen, bindet selbes *ober* dem Faserstoff fest zu, legt es in Wasser und verfährt genau so, wie es bei der vorigen Methode angegeben ist.

2. *Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers und der anorganischen Salze.*

Das in den Cylinder abgeflossene faserstofffreie Blut dient zur

Bestimmung des specifischen Gewichts, welches genau so ermittelt wird, wie §. 9. *angegeben*, und zur Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers, der anorganischen Salze und des Fetts.

Eine *Parthie desselben* (ungefähr 3—4 Grammes) bringt man in ein tarirtes Porzellanschälchen, wägt wieder und bestimmt daraus, genau so, wie bei der vorigen Methode angegeben ist, feste Stoffe, Wasser und anorganische Salze.

3. *Bestimmung der Serumstoffe.*

Von der zweiten Parthie, welche der freiwilligen Gerinnung überlassen worden war, entfernt man das Serum durch vorsichtiges Abgiessen und verwendet es zur *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe, des Eiweisses, der Extractivstoffe und löslichen Salze, und des Fettes.*

a) Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.

3—5 Gr. Serum werden in einem tarirten Gläschen abgewogen, verdampft, getrocknet und daraus die Menge des Wassers und der festen Stoffe genau so bestimmt, wie bei der vorigen Methode angegeben.

b) Bestimmung der Extractivstoffe und löslichen Salze.

Der trockne Serumrückstand wird gepulvert, was am Besten in einer auf einem Bogen Glanzpapier stehenden Achatreibschale geschieht, — in ein Porzellanschälchen gebracht und so lange mit kochendem Wasser behandelt, als letzteres noch etwas auflöst. Ist der Rückstand erschöpft, so bringt man ihn auf ein bei 110° im Luftbade getrocknetes und genau gewogenes Filter, wäscht ihn auf dem Filter noch ein- bis zweimal mit heissem Wasser aus und trocknet ihn bei 110° sammt dem Filter so lange, als er noch an Gewicht abnimmt. Man wägt, zieht das bekannte Gewicht des Filters ab und erhält das Gewicht des Rückstandes. Der Gewichtsverlust, welchen derselbe durch die Behandlung mit kochendem Wasser erlitten hat, *ist = dem Gewichte der Extractivstoffe und löslichen Salze.*

c) Bestimmung des Fettes und Albumins.

Das mit Wasser vollständig erschöpfte Serumpulver wird mit heissem Weingeist von 0,82 vollkommen ausgezogen, auf ein bei 110° getrocknetes und genau gewogenes Filter gebracht, sammt dem Filter getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust, welchen der Rückstand durch die Behandlung mit kochendem Weingeist erlitten hat, ist = den Fetten des Serums. Das Gewicht des Rückstandes entspricht dem Gewicht des Albumins.

4. *Trennung der anorganischen Salze.*

Wo es von Interesse erscheint, die anorganischen Stoffe des Blutes weiter zu trennen, verfährt man wie folgt. Man verdampft eine gewogene Menge faserstofffreien Blutes, wenigstens 15—20 Gr.,

zur Trockne, pulvert den Rückstand und bringt ihn in einen gewogenen Porzellantiegel; er wird nun in selbem bei mässiger Hitze verbrannt. Ohne durch zu heftige Hitze eine vollständige Verbrennung der Kohle zu versuchen, wodurch sich einzelne Aschenbestandtheile: die Chlorverbindungen zum Theil oder auch ganz verflüchtigen könnten, pulvert man die Blutkohle, erhält sie dann noch einige Zeit bei mässiger Rothglühhitze und wägt. Das bekannte Gewicht des Tiegels vom Gesammtgewicht abgezogen ergibt die *Menge der Aschenbestandtheile + der noch unverbrannten Kohle.*

a) Bestimmung der unlöslichen Salze.

Die gesammte Menge der anorganischen Stoffe behandelt man so lange mit kochendem Wasser, als sich noch etwas auflöst, filtrirt durch ein kleines feines Filter von schwedischem *aschenfreien* Filtrirpapier, wäscht vollständig aus, trocknet, wägt, zieht das bekaunte Gewicht des bei 120° getrockneten Filters ab und glüht den Rükstand sammt dem Filter in einem gewogenen Porzellantiegel. Die noch rückständige Kohle verbrennt dabei vollständig, ihr Gewicht ist = dem Gewichtsverlust, welchen die unlöslichen getrockneten Salze beim Glühen erlitten haben. Das Gewicht des geglühten Rückstandes *ist = dem Gewicht der unlöslichen Salze.*

b) Bestimmung der löslichen Salze.

Man erfährt ihr Gesammtgewicht, wenn man von der Menge der Aschenbestandtheile + Kohle das Gewicht der letzteren abzieht, sodann vom Reste, welcher gleich ist dem Gewichte der kohlefreien Asche, das Gewicht der unlöslichen Salze. *Die Differenz entspricht natürlich den löslichen Salzen.*

c) Bestimmung der Chlorverbindungen.

Die von den unlöslichen Salzen abfiltrirte wässrige Lösung, welche mit dem Waschwasser vereinigt ist, enthält alle in Wasser löslichen Salze. Man concentrirt sie auf dem Sandbade, macht mit Salpetersäure sauer und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. Man rührt die Lösung tüchtig mit dem Glasstabe um, stellt sie mit schwarzem Papier umgeben an einen mässig heissen Ort und lässt sie so lange stehen, bis sich der Niederschlag: *Chlorsilber* vollkommen abgesetzt hat und die überstehende Lösung klar geworden ist. Man prüft dann, ob durch salpetersaures Silberoxyd noch ein Niederschlag entsteht; entsteht einer, so verfährt man wie oben; wo nicht, so bringt man den gebildeten auf ein kleines aschenfreies Filtrum, in Ermanglung desselben auf ein Filter, dessen Aschengehalt bestimmt ist*), wäscht mit salpetersäurehaltigem Was-

*) Man bestimmt den Aschengehalt dadurch, dass man mittelst einer Schablone etwa fünf ganz gleich grosse Filter ausschneidet. Vier derselben werden im Platintiegel verbrannt, die Asche wird gewogen, und das Gewicht derselben durch 4 getheilt. Der Quotient ist gleich dem Aschengehalt *eines* Filters.

ser vollständig aus, trocknet scharf, bringt den Niederschlag vorsichtig, unter Vermeidung jedes Verlustes, in einen gewogenen Porzellantiegel, bringt letzteren mit aufgesetztem Deckel über die *Berzelius'sche* Lampe und erhitzt, bis das Chlorsilber zu schmelzen beginnt. Man lässt erkalten, nimmt den Tiegel ab, bringt den Deckel umgekehrt auf das Drahtgestell der Lampe und verbrennt darauf das in kleine Stückchen zerschnittene Filter. Ist alle Kohle verbrannt, so vereinigt man die Asche mit dem geschmolzenen Chlorsilber, bedeckt den Tiegel wieder mit dem Deckel, erhitzt ihn nochmals einige Secunden ganz gelinde, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt.

Zieht man vom Gesammtgewicht das Gewicht des Tiegels + dem Gewicht der Filterasche ab, so erhält man das Gewicht des Chlorsilbers. Aus diesem berechnet man das Chlor und bindet letzteres an Natrium. Zieht man das so gefundene Chlornatrium vom Gewicht der sämmtlichen löslichen Salze ab, so erhält man das Gewicht der übrigen löslichen Salze.

Ueber die bei der Bestimmung des Chlors nöthigen Cautelen vergleiche man: *Fresenius:* Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse I. Aufl. §. 86. Seite 159.

5. *Bestimmung der Blutkörperchen.*

Die Bestimmung der Blutkörperchen ist nach der Methode von *Becquerel* und *Rodier* eine indirecte. Man geht dabei von der Annahme aus, dass alles im Blute enthaltene Wasser dem Serum angehöre, dass also mit andern Worten das Wasser des Serums gleich sei dem Wasser des Blutes. Man ermittelt nun zuerst den Serumrückstand des ganzen Blutes durch folgende Proportion: Das Wasser des Serums verhält sich zum Rückstand des Serums, wie das Wasser des Blutes zum Serumrückstand des Blutes. Ist dieser auf diese Weise gefunden, so zieht man sein Gewicht ab vom Rückstand des faserstofffreien Blutes und erhält als Differenz das Gewicht der Blutkörperchen.

In Bezug auf die Cautelen bei den Wägungen und auf die Zeiteintheilung bei der Ausführung der einzelnen Operationen gilt Alles bei der Methode von *Scherer* Gesagte.

§. 141.

Berechnung der Analyse.

Auch hier wird ein Beispiel zur Erläuterung derselben genügen.

1. *Bestimmung des Faserstoffs.*

Das Cylinderglas mit Glasstab wiegt 53,845 Grammes.

Cylinderglas, Glasstab und Blut:	88,169 Gr.
davon ab:	53,845 Gr.
	34,324 Blut.

Der getrocknete Faserstoff wiegt 0,075 Gr.

34,324 : 0,075 = 1000 : x = 2,20 Faserstoff.

2. *Bestimmung der fixen Stoffe, des Wassers und der Salze des Blutes.*

4,236 Gr. defibrinirten Blutes gaben 0,875 Rückstand.

4,236 : 0,875 = 1000 : x = 206,56 Rückstand des faserstofffreien Blutes.

Rückstand des ganzen Blutes = 206,56
+ Faserstoff 2,20
208,76

1000,00 — 208,76 = 791,24 Wasser des Blutes.

Der trockne Blutrückstand geglüht, wog: 0,033 Gr.

4,236 : 0,033 = 1000 : x = 7,69 anorganische Salze.

3. *Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe des Serums.*

5,723 Gr. Serum gaben 0,523 Rückstand

5,723 : 0,523 = 1000 : x = 91,38.

In 1000 Th. Serum sind sonach 91,38 feste Stoffe.

1000 — 91,38 = 908,62 Wasser des Serums.

4. *Bestimmung der Extractivstoffe und löslichen Salze.*

0,523 Gr. Serumrückstand gepulvert und mit heissem Wasser erschöpft verloren an Gewicht:

Ursprüngliches Gewicht 0,523
Nach der Extraction mit Wasser 0,459
0,064 Extractivstoffe und lösliche Salze.

0,523 : 0,064 = 91,38 : x = 11,18 Extr.-Stoffe und lösl. Salze.

5. *Bestimmung des Fetts und Albumins.*

Der mit Wasser erschöpfte Rückstand mit heissem Alcohol behandelt verlor an Gewicht 0,009; denn er wog:

0,459 Gr.
mit Alcohol extr. 0,450 „
0,009 Fett.

0,523 : 0,009 = 91,38 : x = 1,60 Fette.

Der Serumrückstand beträgt für 1000 Th.:
91,38
davon ab: 11,18 Extractivstoffe
und 1,60 Fette.

91,38 — 12,78 = 78,60 Albumin.

6. *Bestimmung der Blutkörperchen*

Man erhält ihre Menge, wenn man zuerst das Gewicht des Serumrückstandes des Blutes ermittelt und dieses vom Gewicht des Rückstandes des faserstofffreien Blutes abzieht.

In unserem Falle ist die Proportion folgende:

Wass. d. Ser. Rückst. d. Ser. Wass. d. Blut.

908,62 : 91,38 = 793,44 : x = 79,79 Serumrückstand des Blutes.

Rückstand des faserstofffreien Blutes:	206,56
davon ab:	79,79
	126,77 Blutkörperchen.

7. *Trennung der anorganischen Salze.*

18,100 Gr. faserstofffreies Blut gaben getrocknet und mit den angegebenen Vorsichtsmassregeln eingeäschert 0,150 Gr. Asche sammt Kohle.

Die unlöslichen Salze getrocknet:	0,027
Geglüht nach vollständiger Verbrennung der Kohle	0,016
	0,011 Kohle.

Die Gesammtmenge der kohlefreien Asche beträgt sonach 0,150 — 0,011 = 0,139 Gr.

Ziehen wir davon die unlöslichen ab: 0,139 — 0,016 = 0,123 Gr. = *lösliche Salze:*

18,100 : 0,139 = 1000 : x = 7,69 anorganische Salze in 1000.
0,139 : 0,016 = 7,69 : x = 0,885 Gr. unlösl. Salze in 1000.
7,690 — 0,885 = 6,805 Gr. lösl. Salze in 1000.

Die von den unlöslichen Salzen abfiltrirte Flüssigkeit (alle löslichen Salze enthaltend) gab mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt:

0,173 Gr. Chlorsilber.

Wie viel Chlor entsprechen diese 0,173 Gr. Chlorsilber?
24,72 Chlor entsprechen 100 Chlorsilber, daher:
100 : 24,72 = 0,173 : x = 0,043 Chlor.

Wie viel Chlornatrium entsprechen diese 0,043 Gr. Chlor?
60,37 Chlor entsprechen 100 Chlornatrium, daher:
60,37 : 100 = 0,043 : x = 0,071 Chlornatrium.

Die Gesammtmenge der löslichen Salze beträgt 0,123 Gr.; ziehen wir davon das Gewicht des Chlornatriums ab: 0,123—0,071, so bleibt 0,052 Gr. für das Gewicht der übrigen löslichen Salze.

Berechnen wir nun auf 1000 Theile Blutes:
0,123 : 0,071 = 6,805 : x = 3,928 Chlornatrium in 1000.
6,805 — 3,928 = 2,877 übrige lösliche Salze in 1000.

§. 142.

Zusammenstellung der Resultate.

In 1000 Th Serum:	
Wasser	908,62
Feste Stoffe	91,38
Albumin	78,60
Extractivstoffe und lösliche Salze	11,18
Fette	1,60
	1000,00

In 1000 Th. Blut sind enthalten:		
Wasser	791,24	
Feste Stoffe	208,76	
Faserstoff	2,20	
Blutkörperchen	126,77	
Eiweiss	68,64	Serumstoffe 79,79.
Extractivstoffe u. lösliche Salze	9,75	
Fette	1,40	
	1000,00 *)	

In 1000 Theilen faserstofffreien Blutes sind 7,69 Th. anorganische Salze, und zwar:

Chlornatrium	3,928
Uebrige lösliche Salze	2,877
Phosphate und Eisenoxyd	0,885
	7,690

Bemerkungen. Wenn man sich bei der Ausführung der Methode von *Becquerel* und *Rodier* auf die Bestimmung der wesentlichsten Blutbestandtheile beschränkt: Wasser, feste Stoffe, Faserstoff, Blutkörperchen und Serumstoffe, wenn man, mit andern Worten, den Serumrückstand nicht weiter in seine Bestandtheile zerlegt, so gehört die gedachte Methode zu den einfachsten, die wenigsten Schwierigkeiten bietenden, denn ihre Ausführung besteht mit Ausnahme der Bestimmung des Faserstoffs nur in zwei Operationen: Abdampfen und Wägen. Eine so ausgeführte Analyse kann zwar nicht auf Vollständigkeit Anspruch machen, allein selbe eignet sich wegen ihrer leichten Ausführbarkeit ganz besonders, wenn Blutanalysen von Solchen, die nicht besondere Fertigkeit in chemischen Arbeiten besitzen, ausgeführt werden sollen. Ausserdem ist zu erwähnen, dass nach dieser Methode die zahlreichsten Blutanalysen, die wir überhaupt besitzen, von *Becquerel u. Rodier* ausgeführt worden sind.

Die Trennung der Serumstoffe aber ist nicht ganz leicht und setzt eine gewisse Fertigkeit voraus. Ganz besondere Vorsicht erheischt das *Pulvern des Serumrückstandes*, da durch Stäuben etc. dabei leicht ein Verlust stattfindet. Ein solcher Verlust ist um so sorgfältiger zu vermeiden, da man mit kleinen Mengen arbeiten

*) Die Berechnung der einzelnen Serumstoffe auf das Blut geschieht, indem man folgende Proportion ansetzt:

Feste Stoffe des Serums = a
Einzelne Serumbestandtheile = b
Serumrückstand des Blutes = a'

$$a : b = a' : x \quad \frac{b \cdot a'}{a} = x.$$

muss und daher ein scheinbar sehr unbedeutender Verlust bei der Berechnung bedeutende Differenzen bedingt. Die Bestimmung der Blutkörperchen ist indirect und gründet sich auf die Voraussetzung, dass alles Wasser des Blutes gewissermassen dem Serum angehöre. Die Blutkörperchen wären nach dieser Annahme wasserfrei. Diess ist natürlich unrichtig, und es hat das nach dieser Methode erhaltene Resultat der Bestimmung der Blutkörperchen einen beschränkten Werth. Das, was man als Blutkörperchen erhält, ist Blutkörperchenrückstand.

Die Trennung der anorganischen Salze kann mit einiger Sicherheit nur dann vorgenommen werden, wenn wenigstens 15—20 *Grammes* Blut verwendet werden können; wo so viel nicht zu Gebot steht, begnüge man sich mit der Collectivbestimmung.

Eine Trennung der Fette ist bei den Quantitäten Blutes, die man gewöhnlich zur Disposition hat, mit Genauigkeit durchaus nicht auszuführen, ja selbst bei grösseren Quantitäten hätte sie nur sehr beschränkten Werth, da unsere Kenntniss von den Fetten des Blutes bis nun noch eine sehr mangelhafte ist. Aus diesem Grunde haben wir es vorgezogen, sie ohne weitere Erörterung zu übergehen.

Das Gewicht der Blutkörperchen fällt nach der Methode von *Becquerel und Rodier* gewöhnlich etwas höher aus, wie nach der Methode von *Scherer*, der Faserstoff dagegen um ein Geringes niedriger. Auch das Albumin fällt nach *B.* und *R.* eher etwas höher aus, da es schwierig ist, es durch Behandlung mit Wasser und Alcohol von Extractivstoffen, löslichen Salzen und Fetten vollkommen zu befreien. Die Fette werden nach *B.* und *R.* aus dem Serum bestimmt und angenommen, dass dieselben dem Serum allein angehören; diese Annahme ist jedoch nicht ganz richtig, da, abgesehen vom Faserstoff, auch die Blutkörperchen einen Theil davon beanspruchen.

§. 143.

III. Methode.

Directe Bestimmung der Blutkörperchen nach Figuier und Dumas.

Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Blutkörperchen, bei der Filtration des Blutes auf dem Filter zurückzubleiben, wenn man das Blut gleich nach der Ausscheidung des Faserstoffs durch Schlagen, mit concentrirter Glaubersalzlösung im Ueberschuss versetzt.

Apparate und Erfordernisse.

1. Ein Cylinderglas sammt Glasstab wie oben. Siehe §. 139. Erford. 1.
2. Ein Cylinderglas von 1½ — 2 Unzen Inhalt mit gut schliessender Glasplatte.
3. Ein Leinwandlappen. S. §. 139. Erford. 8.
4. Kaltgesättigte Glaubersalzlösung, *einige Unzen.* Man

erhält selbe, wenn man in kochendes Wasser so lange schwefelsaures Natron bringt, als sich beim Kochen noch etwas auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Theil des Salzes aus, ein anderer bleibt aufgelöst und stellt eine Lösung dar, welche so viel Glaubersalz enthält, als das Wasser in der Kälte gelöst erhalten kann. Man filtrire sie in ein verschliessbares Glas.

5. Eine Flasche mit 2 Hähnen (vgl. Fig. 26. A.); sie fasse circa 6—8000 C. C.
6. Eine *Berzelius*'sche Waschflasche sammt eingepasster Waschröhre. (Vgl. Fig. 27.)
7. Eine dünne, in eine feine Spitze mündende Glasröhre, welche an die Flasche gepasst wird. (Vgl. Fig. 26. b.)

Die übrigen Apparate und Erfordernisse wie bei *Scherer's* Methode.

§. 144.

Ausführung der Analyse.

Das Blut wird unmittelbar aus der Ader in zwei Parthien gerade so aufgefangen, wie bei der Methode von *Becquerel und Rodier* angegeben ist. Die erste Parthie schlägt man zur Bestimmung des Faserstoffs und verwendet das defibrinirte Blut zur Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers, der anorganischen Salze, der Blutkörperchen und des Eiweisses.

Die zweite Parthie dient zur Analyse des Serums, man lässt sie daher gerinnen und berücksichtigt die physicalischen Charactere des Serums, Blutkuchens u. s. w.

1. *Bestimmung des Faserstoffs.*

Wird gerade so ausgeführt, wie bei der vorigen Methode §. 140. 1. angegeben.

2. *Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers und der anorganischen Salze.*

Man verwendet dazu eine Parthie des defibrinirten Blutes und verfährt in Allem genau nach §. 136. 2.

3. *Bestimmung der Blutkörperchen.*

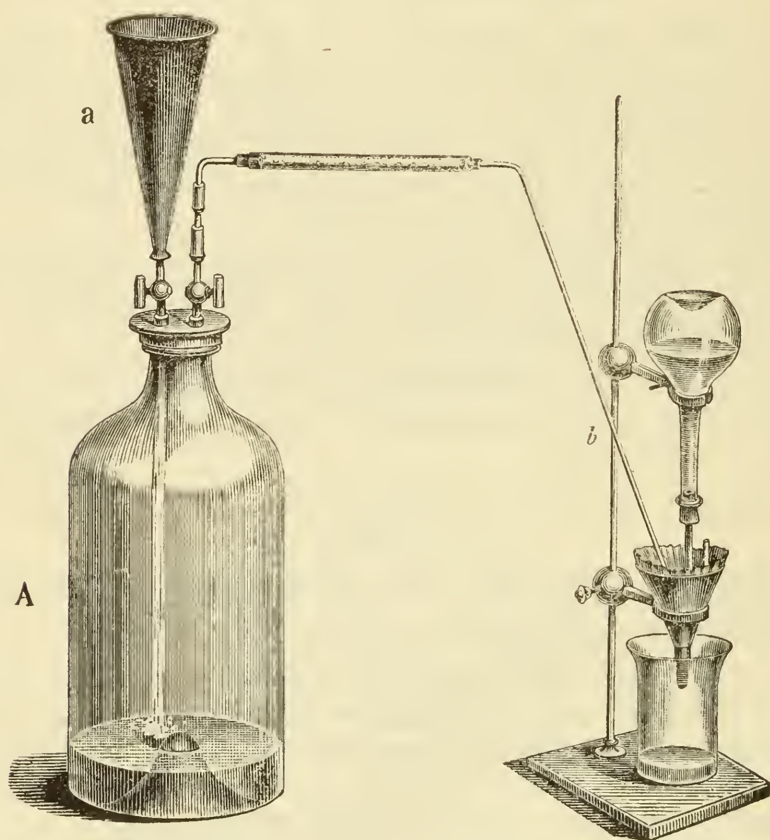
2—3 Grms. des defibrinirten Blutes wäge man in ein Cylinderglas ab, welches *mindestens* das 8fache Flüssigkeitsvolumen zu fassen vermag, und vermische es mit dem 6fachen Volumen einer kalt gesättigten Glaubersalzlösung.

Diese Operation ist so rasch wie möglich vorzunehmen, bevor noch das Blut vollkommen erkaltet ist.

Das so behandelte Blut bringt man nun auf ein entsprechend grosses Filter, welches vorher mit der Glaubersalzlösung angefeuchtet worden, und taucht in die Flüssigkeit auf dem Filter eine Glasröhre mit enger Oeffnung, welche mit ihrem andern Ende an

eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche mit 2 Hähnen, in welche man durch einen hohen Blechtrichter beständig Wasser abfliessen lässt, angepasst wird. Die Luft wird aus der Flasche verdrängt und gelangt, mittelst Kalihydrat von Kohlensäure befreit, durch die Glasröhre in das auf dem Filter befindliche Blut. In dem Masse nun, als die Flüssigkeit durch das Filter abläuft, ersetze man sie durch Glaubersalzlösung, welche man aus einer mit Waschröhre versehenen Waschflasche nachfliessen lässt. Zu dem Ende bringt man die Waschflasche, in welcher sich die Glaubersalzlösung befindet, umgestürzt (mit der Waschröhre nach abwärts) in den Halter eines Filtrirgestells dergestalt, dass die enge Spitze der Waschröhre gerade unter das Flüssigkeitsniveau zu stehen kommt. Bei richtiger Construction der Waschröhre fliesst nun die Glaubersalzlösung in eben dem Masse nach, als die Flüssigkeit aus dem Trichter abläuft. Fig. 26. zeigt den ganzen Apparat zusammengestellt und in Thätigkeit.

Fig. 26.



A. Eine grosse Flasche mit 2 Hähnen, a. ein hoher Blechtrichter, durch den man zur Verdrängung der Luft das Wasser einfliessen lässt; b. die in das Blut auf dem Filter tauchende Glasröhre, die am andern Ende an ein mit Kalistücken gefülltes weiteres Glasrohr luftdicht angepasst ist.

Fig. 27.

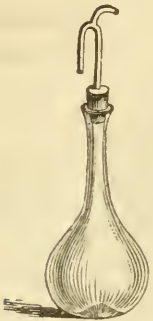


Fig. 27. zeigt die Waschflasche mit Waschröhrchen für sich.

Es versteht sich von selbst, dass man in Ermanglung einer Flasche mit Hähnen auch eine gewöhnliche Flasche anwenden kann, in deren Tubulus man einen doppelt durchbohrten Kork luftdicht einpasst. Durch die eine Oeffnung des Korks bringt man eine Trichterröhre, die bis auf den Boden der Flasche reicht; durch die andere fügt man die passend gebogene Glasröhre ein, deren enge offene Spitze man in die Flüssigkeit auf dem Filter bringt. Giesst man nun Wasser durch die Trichterröhre in die Flasche, so entweicht die Luft durch die Glasröhre und gelangt in das Blut auf dem Filter.

Das Zuleiten von Luft und der beständige Ersatz von Glaubersalzlösung hat den Zweck, zu verhüten, dass sich die Blutkörperchen zersetzen, und dann zum Theil in das Filtrat übergehen. Man hat nämlich gefunden, dass zuweilen die Blutkörperchen trotz der Glaubersalzlösung durch das Filter gehen, und dem Filtrat eine rothe Färbung ertheilen; wird dagegen den Blutkörperchen beständig Luft zugeführt und werden sie, abgesehen von der nicht genügend erörterten chemischen Einwirkung, dadurch in beständiger Bewegung, suspendirt, erhalten, wozu natürlich noch beständiger Ersatz der ablaufenden Flüssigkeit nöthig ist, so geht das Serum gewöhnlich klar durchs Filter.

Man wäscht so lange mit Glaubersalzlösung nach, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech abgedampft und erhitzt sich nicht mehr schwärzt (verkohlt), sondern nur einen weissen Salzrückstand hinterlässt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so unterbricht man die Operation, entfernt Gasometer, Waschflasche und Filtrat, stellt unter das Filter mit den Blutkörperchen eine geräumige Porzellanschale und übergiesst nun den Filterrückstand mit *kleinen Portionen* lauwarmen Wassers mit einer Spritzflasche zu wiederholten Malen, bis er sich vollkommen aufgelöst hat und das Papier ganz weiss geworden ist. Ist diess geschehen, so erhitze man die in der Porzellanschale befindliche Lösung zum Kochen, spritze mittelst eines Glasstabes ein oder zwei Tröpfchen Essigsäure zu und bringe das Coagulum, wenn es sich vollständig abgeschieden hat, auf ein Filter. Man wäscht vollständig, d. h. so lange mit warmen Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt, bringt das Coagulum noch feucht vom Filter auf ein tarirtes Uhrglas, trocknet im Luftbade bei 110° und wägt. Das Gewicht minus dem bekannten des Uhrglases ist = jenem der Blutkörperchen.

4. *Bestimmung des Eiweisses.*

2—3 Grammes defibrinirtes Blut werden in der bei *Scherer's* Methode §. 136, 3. genau angegebenen Weise coagulirt, das

Coagulum = Blutkörperchen + Eiweiss auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen, im Uhrglase getrocknet und gewogen. Zieht man von dem gefundenen Gewichte der Blutkörperchen und des Albumins das direct gefundene der Blutkörperchen ab, so erhält man jenes des Albumins des Blutes.

5. *Bestimmung der Extractivstoffe und löslichen Salze.*

Geschieht gerade so wie bei *Scherer*, indem man das Filtrat vom Eiweiss- und Blutkörperchencoagulum in der dort angegebenen Weise behandelt. Vgl. §. 136. 3.

6. *Bestimmung der Fette.*

Man nehme dazu einen Theil des defibrinirten Blutes und verfahre nach *Scherer*. Vgl. §. 136. 4.

Analyse des Serums.

Man verwendet dazu das aus der zweiten, geronnenen Parthie Blut ausgeschiedene Serum und verfährt genau nach *Scherer* §. 136. A.

§. 145.

Berechnung der Analyse.

Die Berechnung der Analyse ist bei der zuletzt mitgetheilten Methode im Wesentlichen ganz ähnlich den Berechnungen bei den vorigen Methoden, im Gegentheil noch einfacher, weil alle Bestandtheile des Blutes aus dem Blut selbst bestimmt werden und namentlich die Berechnung des Eiweisses des Blutes aus dem Eiweiss des Serums wegfällt. Ein detaillirtes Beispiel ist daher hier nicht nöthig. Für die Erläuterung der Berechnung der Blutkörperchen und des Albumins mag Folgendes genügen. Gesetzt, wir hätten in dem bei *Scherer's* Methode angeführten Beispiele die Blutkörperchen direct bestimmt.

2,450 Gr. defibr. Blutes hätten uns bei der directen Bestimmung der Blutkörperchen gegeben: 0,341 Blutkörperchen:

2,450 : 0,341 = 1000 : x = 139,20 Blutkörperchen.

4,285 Gr. Blut geben ferner: 0,870 Coagulum, entsprechend Blutkörperchen + Albumin:

4,285 : 0,870 = 1000 : x = 203,03 Blutkörperchen und Eiweiss.

Ziehen wir nun die Zahl der Blutkörperchen von der Zahl der Blutkörperchen + Eiweiss ab, so erhalten wir das Gewicht des Albumins

203,03 Blutkörperchen + Eiweiss.
davon ab 139,20 Butkörperchen
63,83 Eiweiss.

Die übrigen Berechnungen sind bereits durch Beispiele erläutert.

Bemerkungen. Die dritte Methode der Blutanalyse ist jedenfalls jene, die in der Ausführnng die meisten Schwierigkeiten bie-

tet. Das einzig Eigenthümliche dieser Methode ist die Bestimmung der Blutkörperchen; gerade diese Operation aber muss, wenn sie gelingen soll, mit mancherlei Cautelen ausgeführt werden. Man muss mit geringen Mengen Blut arbeiten, da bei grösseren Quantitäten das Auswaschen mit Glaubersalzlösung nicht so rasch von Statten geht, als nothwendig ist, soll die Zersetzung der Blutkörperchen verhütet werden; das Blut muss noch möglichst warm in Behandlung genommen werden; das Zuleiten von Luft setzt einen, wenn auch einfachen und leicht zu construirenden Apparat voraus; endlich ist das Auswaschen der Blutkörperchen mit Glaubersalzlösung und das Auswaschen des Blutkörperchencoagulums mit Wasser ungemein mühselig, da im ersten Falle eine klebrige Flüssigkeit: das Serum durch eine concentrirte Salzlösung verdrängt, im zweiten aber eine gewisse Menge von Glaubersalz aus dem Coagulum entfernt werden muss. Der immerhin grosse Vorzug dieser Methode bestünde darin, dass man die Blutkörperchen direct bestimmt und das Eiweiss des Blutes aus dem Blute selbst gewonnen wird; die indirecte Berechnung desselben aus dem Eiweiss des Serums, welche eine unrichtige Voraussetzung (dass alles Wasser dem Serum angehöre) in sich schliesst, wird dadurch vermieden.

Allein anderseits sind die so direct bestimmten Blutkörperchen nicht mehr unzersetzte Blutkörperchen, sondern durch die Art ihrer Isolirung eines Theiles ihres Inhaltes beraubt.

Man hat ferner gefunden, dass in *gewissen Krankheiten* trotz des Zuleitens von Luft und trotz des Ersatzes der abfliessenden Glaubersalzlösung, die Blutkörperchen sich rasch zersetzten und theilweise durch das Filter gehen. Das Gewicht der Blutkörperchen wird man nach dieser Methode, wenn nur 2—3mal nachgewaschen wird, *in der Regel* etwas höher finden, als nach den übrigen, und zwar desshalb, weil es, wie bereits erwähnt, ungemein schwierig ist, Serum und Glaubersalz durch Auswaschen vollständig zu entfernen. Wäscht man aber lange aus, so erfolgt weitere Zersetzung der Blutkörperchen und man erhält die Zahl der Blutkörperchen zu niedrig. Da man aber das Eisweiss des Blutes erhält, indem man die direct gefundenen Blutkörperchen von Eiweiss + Blutkörperchen abzieht, so wird natürlich das Eiweiss um so viel niedriger ausfallen, als man die Blutkörperchen zu hoch erhält, und umgekehrt. Alle diese Verhältnisse machen diese Methode nicht sehr empfehlenswerth.

§. 146.

IV. Methode von C. Schmidt.

Die Methoden der Blutanalyse, die wir erläuterten, nehmen keine Rücksicht auf die morphologische Scheidung des Blutes in Plasma und Blutkörperchen, und auf die ungleiche Vertheilung der durch die Analyse gefundenen Bestandtheile des Blutes in diesen beiden Elementen desselben, im morphologischen Sinne. Sie be-

trachten das Blut als Ganzes, und ermitteln, welche Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile im Blute überhaupt vorhanden sind.

C. Schmidt hat den Versuch gemacht, eine Methode zu ersinnen, die gestattet, das Verhältniss der *feuchten* Blutkörperchen zur Intercellularflüssigkeit festzustellen. Die von ihm angegebene Mothode fusst auf der Voraussetzung, dass die nach einer der vorigen Methoden berechneten trocknen Blutkörperchen in einem wenigstens ziemlich constanten Verhältnisse zu den frischen, feuchten d. h. wasserhaltigen Blutkörperchen stehen müssen, da ja auch die festen Stoffe des Serums in einem constanten Verhältniss zu denen des Blutkuchens stehen.

Schmidt glaubt auf dem Wege mikrometrischer Messung der Volumensabnahme der Blutkörperchen beim Trocknen derselben — durch das Volumverhältniss der Blutzellen und des Plasmas im contrahirten Blutkuchen, an microscopischen Querschnitten desselben — durch die Vergleichung endlich der in Blutkuchen und Serum *ungleich* vertheilten Mineralstoffe, diesen Coëfficienten, mit dem die trocknen Blutkörperchen multiplicirt werden müssen, um das Verhältniss der wasserhaltigen kreisenden anzugeben, gefunden zu haben, und zwar = 4.

Es ist bei dieser Methode daher die Berechnung eine wesentlich verschiedene, während die Ausführung der Operationen wenig Abweichendes darbietet.

Apparate und Erfordernisse.

Dieselben wie bei der Mothode von *Scherer*

§. 147.

Ausführung der Analyse.

Circa 150 Grm. Blut werden in gewogenen, zuzustöpselnden Cylindergläsern mit weiter Mündung aufgefangen, die eine Hälfte, d. h. das in dem einen Cylinderglase aufgefangene Blut gleich geschlagen, und die andere der freiwilligen Gerinnung überlassen.

Nach Abscheidung des Fibrins durch Schlagen, wird das defibrinirte Blut an einem kalten Orte in einem Cylinder der Ruhe überlassen, bis sich die Blutkörperchen vollkommen gesenkt haben, d. h. eine weitere Senkung derselben nicht mehr stattfindet. Man hebt nun mittelst einer Pipette das Serum möglichst vollständig ab. Ist das Gewicht des Cylinders bekannt, und das defibrinirte Blut gewogen worden, so wägt man dann nach dem Abheben des Serums wieder und erfährt so das Gewicht des *Blutkörperchensediments*, d. h. Blutkörperchen + Serum.

Das der freiwilligen Gerinnung überlassene Blut lässt man ruhig an kühlem Orte stehen bis zur möglichst vollständigen Contraction des Blutkuchens, giesst das Serum ab, wägt es, und wägt den Blutkuchen.

Serum und Blutkuchen, oder Serum und Blutkörperchen + Serum, d. h. Blutkörperchensediment werden nun getrennt analysirt.

Wenn im defibrinirten Blute eine vollständige Senkung der Blutkörperchen stattfindet, so ist es zweckmässiger, das Blutkörperchensediment zu analysiren, ist diess aber nicht der Fall, so analysirt man den Blutkuchen.

A. Analyse des Serums.

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze im Allgemeinen.*

Sie wird genau so wie nach *Scherer's* Methode, vgl. §. 136. 1. ausgeführt.

2. *Bestimmung des Albumins.*

Wird genau so wie bei *Scherer* §. 136. 2. vorgenommen.

3. *Bestimmung des specifischen Gewichts*

Man nimmt es in der bekannten Weise, vgl. §. 9.

4. *Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile des Serums.*

20—60 Gr. gewogenen Serums werden bei mässiger Hitze verkohlt, die Kohle mit salpetersäurehaltigem Wasser erschöpft, sodann vollständig verbrannt, die rückbleibende Asche (Erdphosphate) in einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, und der übrigen Lösung hinzugefügt.

a) Bestimmung des Chlors.

Man erwärmt die in einem Cylinderglase befindliche Lösung, fällt unter starkem Umrühren mit salpetersaurem Silberoxyd, und verfährt überhaupt genau so, wie in §. 140. 4. c. angegeben. Das Filtrat vom Chlorsilberniederschlag wird mit dem Waschwasser vereinigt, und zur Bestimmung der übrigen Aschenbestandtheile bei Seite gestellt.

b) Bestimmung der Erdphosphate.

Aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate vom Chlorsilberniederschlage fällt man den Silberüberschuss durch Salzsäure aus, dampft zur Verjagung der freien Säuren ein, verdünnt mit Wasser und setzt Ammoniak im Ueberschuss hinzu.

Der Niederschlag: dreibasisch-phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Bittererde wird auf einem Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, gesammelt, gut ausgewaschen (mit ammoniakalischem Wasser) getrocknet und geglüht. Nach Abzug der Filterasche hat man das Gewicht der Erdphosphate; in dem geglühten Niederschlage ist der Kalk als $3\,CaO, PO_5$ die Bittererde als $2\,MgO, PO_5$ enthalten.

Gestattet die Menge des durch Ammoniak erzeugten Niederschlags eine weitere Trennung, so löst man ihn nach dem Auswaschen in Salzsäure, und fällt den Kalk durch neutrales oxalsaures Kali. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, und neutralisirt dann die darüber stehende klare Flüssigkeit vorsichtig mit

kohlensaurem Kali, um den in der frei gewordenen Oxalsäure aufgelösten oxalsauren Kalk zu fällen, der erst, nachdem er sich ganz abgesetzt hat, abfiltrirt werden darf. Man wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, trocknet ihn im Filter, bringt ihn dann in einen Platintiegel, und verbrennt das Filter, welches man vom Niederschlage möglichst befreit hat, für sich, auf dem Tiegeldeckel. Den Niederschlag im Tiegel erhitzt man anfänglich ganz gelinde, dann etwas stärker, bis der Boden schwach roth glüht. Man erhält 10—15 Minuten bei dieser Temperatur, lässt erkalten, vereinigt die Filterasche mit dem Niederschlage und wägt. Aus dem Gewichte des so erhaltenen kolensauren Kalks berechnet man den dreibassisch-phosphorsauren Kalk. War zu stark geglüht worden, so kann ein Theil des kohlensauren Kalks in caustischen übergeführt worden sein. Ist diess der Fall, so wird ein mit dem Niederschlag zusammengebrachtes befeuchtetes Streifchen Curcumapapier gebräunt; man spült in diesem Falle das Papier mit etwas Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen kohlensaures Ammoniak hinein, verdampft zur Trockne, glüht gelinde, und wägt abermals.

Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, welche alle Phosphorsäure und die Bittererde enthält, wird letztere durch Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Bittererde gefällt, der Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, geglüht, und gewogen. Er ist nach dem Glühen zweibasisch-phosphorsaure Bittererde, und wird als solche in Rechnung gebracht.

c) Bestimmung der Schwefelsäure.

Die von den durch Ammoniak ausgefällten Erdphosphaten getrennte Flüssigkeit, d. h. das Filtrat vom Ammoniakniederschlage wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und dann aus der sauren Flüssigkeit durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt. Man lässt absetzen, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, giesst nun zuerst die Flüssigkeit, so weit es geht ab, und bringt den Niederschlag mit wenig heisser verdünnter Salmiaklösung auf ein Filter, dessen Aschengehalt man kennt, wäscht zuerst mit Salmiaklösung, dann mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts wird das der Schwefelsäure berechnet.

d) Bestimmung der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure.

Die Flüssigkeit, welche von dem schwefelsauren Barytniederschlage abgegossen wurde, mit der abfiltrirten und dem Waschwasser vereinigt, wird mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag: phosphorsaurer Baryt wird abfiltrirt, mit Wasser ansgewaschen getrocknet und geglüht. Aus seinem Gewichte wird der Gehalt an Phosphorsäure berechnet. Ein genaueres Resultat erhält man aber, wenn man den erhaltenen geglühten und gewogenen Niederschlag

in Salzsäure löst, die saure Auflösung mit Wasser verdünnt, und durch Schwefelsäure den Baryt ausfällt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts berechnet man das Gewicht des Baryts; das Gewicht der Phosphorsäure ergibt sich aus dem Verlust.

e) Bestimmung und Trennung der Alkalien.

Das Filtrat von dem Ammoniak-Niederschlag befreit man vom Barytüberschuss durch kohlensaures Ammoniak, filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze, und wägt. Das Gewicht des geglühten Rückstandes ergibt die Menge der Chloralkalien. Zur Trennung des Kali's vom Natron löst man in wenig Wasser auf, setzt eine wässrige Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbad zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Weingeist, filtrirt nach einigen Stunden das Kaliumplatinchlorid ab, trocknet es im Filter, dessen Gewicht bei 100° getrocknet bekannt sein muss, im Luftbade bei 100° und wägt. Man berechnet daraus den Gehalt an Chlorkalium, zieht diesen vom Gesammtgewicht der Chloralkalien ab, und erhält als Differenz das Gewicht des Chlornatriums.

B. Analyse des Blutkuchens oder des Blutkörperchensedimentes.

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe, und der anorganischen Salze im Allgemeinen.*

Verwendet man zu dieser Bestimmung das Blutkörperchensediment, von dem man das Serum möglichst vollständig abgehoben hat, so verfährt man genau nach §. 136. A. 1.

Verwendet man aber einen Theil des Blutkuchens, so nimmt man dazu einen *verticalen* Durchschnitt desselben (da in selbem erfahrungsgemäss die Blutkörperchen von oben nach unten sehr ungleich vertheilt sind), wägt selben genau und trocknet ihn im Luftbade bei 110° C. so lange, als noch Gewichtsabnahme stattfindet. Durch Verkohlung des Rückstandes erhält man das Gewicht der anorganischen Salze.

2. *Bestimmung des Faserstoffs.*

Derselbe wird durch Schlagen einer gewogenen Parthie Blutes genau nach §. 140. abgeschieden, und behufs seiner Gewichtsbestimmung nach §. 136. B. 1. verfahren.

3. *Bestimmung der coagulablen Bestandtheile der Blutkörperchen, und des Eiwesises.*

Dieselbe wird bei der *Schmidt*'schen Methode nur zur Controle, dann aber gerade so vorgenommen, wie bei *Scherer's* Methode §. 136. B. 3. angegeben ist.

4. *Bestimmung der Blutkörperchen und des Plasma's.*

Die Bestimmung der Blutkörperchen ist wie bei *Becquerel und Rodier* eine indirecte, und zwar zunächst auf dasselbe Princip basirt. Zur Berechnung der Blutkörperchen wird erfordert,

dass der Wassergehalt und Rückstand des Serums, sowie der Faserstoffgehalt des Blutes, und der Wassergehalt des Blutkörperchensedimentes oder des Blutkuchens bekannt ist. Unbekannt sind das Gewicht der Blutkörperchen und das des Serumrückstandes des Blutkörperchensedimentes oder Blutkuchens, oder besser des Rückstandes desselben. Um die trockenen Blutkörperchen zu finden, wird angenommen, dass alles Wasser des Blutkuchen- oder Cruorrückstandes dem Serum angehöre, welches derselbe einschliesst. Ist daher a = dem Wassergehalte des Serums, b = dem Rückstande desselben, und a′ = dem Wassergehalte des Blutkuchens, so ist $\frac{b \,.\, a'}{a} = x$, d. h. dem Serumrückstande des Blutkuchens. Zieht man daher von letzterem den anderweitig bestimmten und berechneten Faserstoff, sowie das Serumäquivalent, d. h. den für den Blutkuchen berechneten Serumrückstand ab, so hat man als Differenz das Gewicht der sogenannten trockenen Blutkörperchen, die mit 4 dem von *Schmidt* gefundenen Coëfficienten multiplicirt das Gewicht der feuchten Blutkörperchen geben. Diese von 1000 abgezogen, ergeben als Differenz die Menge des Plasma's.

Verwendet man zu den Bestimmungen das Blutkörperchensediment des defibrinirten Blutes, so ist die Berechnungsweise dieselbe, nur mit dem Unterschiede, dass vom Rückstande desselben nur das Serumäquivalent, und nicht der Faserstoff abgezogen wird.

5. *Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile des Blutkörperchensedimentes oder des Blutkuchens.*

20—60 Grm. Blutkuchen oder ebensoviel Blutkörperchensediment werden genau mit denselben Vorsichtsmassregeln verkohlt etc., wie das Serum. Vgl. A. 4. Es bleibt dabei nach dem vollständigen Verbrennen der Kohle in Salpetersäure unlösliches Eisenoxyd zurück, welches als solches bestimmt und in Rechnung gebracht wird.

a) Bestimmung des Chlors.

Geschieht in der salpetersauren Auflösung der Asche genau so, wie beim Serum (vgl. A. 4. a.) angegeben.

b) Bestimmung des phosphorsauren Eisenoxyds und der Erdphosphate.

Man verfährt mit dem Filtrate vom Chlorsilberniederschlage genau so, wie beim Serum A. 4. b. angegeben, versetzt die saure Lösung mit Ammoniak, und filtrirt den phosphorsaures Eisenoxyd und die Erdphosphate enthaltenden Niederschlag ab. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man ihn in Salzsäure, und fügt essigsaures Natron im Ueberschuss hinzu. Das gefällte phosphorsaure Eisenoxyd ($2 \, Fe_2 O_3, 3 \, PO_5, 3 \, HO + 10$ aqu.) wird nach seiner vollständigen Abscheidung, welche in gelinder Wärme am Besten erfolgt, abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Geglüht besitzt es die Formel: $2 \, Fe_2 O_3, 3 \, PO_5$.

Das Filtrat vom Niederschlage des phosphorsauren Eisen-

oxyds dient zur Bestimmung des Kalks und der Magnesia. Sie wird genau so ausgeführt wie beim Serum A. 4. b. angegeben.

c) Bestimmung der Schwefelsäure.

Man verfährt wie beim Serum A. 4. c.

d) Bestimmung der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure.

Vgl. diesen §. A. 4. d.

e) Bestimmung und Trennung der Alkalien.

Wird ausgeführt wie es beim Serum sich angegeben findet. Vgl. diesen §. A. 4. e.

Das specifische Gewicht, falls man solches bestimmen wollte, muss entweder vom Blutkörperchensediment, oder vom defibrinirten Blute selbst genommen werden.

Die Bestimmung der Fette geschieht, wenn dieselbe vorgenommen wird, wie dei *Scherer*. Vgl. §. 136. 4.

§. 148.

Berechnung der Analyse.

Die Berechnungsweise der durch die Analyse gelieferten Gewichtsmengen der einzelnen Blutbestandtheile ist nach der *Schmidt*'schen Methode insoferne eine eigenthümliche, als die einzelnen Bestandtheile nicht auf 1000 Th. Blut bezogen, sondern auf Blutkörperchen und Plasma gesondert repartirt werden. Diess setzt voraus, dass man die in 1000 Th. Blut enthaltene Menge Serum kennt. Diese erfährt man, wenn man zu dem sich freiwillig abscheidenden Serum dasjenige rechnet, welches dem Blutkuchen oder Blutkörperchensedimente angehört, und welches man erhält, wenn man vom Gewichte des Blutkörperchensediments die berechneten feuchten Blutkörperchen, oder vom Gewichte des Blutkuchens jenes des Faserstoffs und der Blutkörperchen abzieht.

Da nun aus der Analyse des Serums, die diesem angehörigen Bestandtheile ihrem Gewichte nach bekannt sind, und auch die dem Blutkuchen oder Blutkörperchensedimente zukommenden Stoffe gesondert bestimmt worden sind, so lassen sich die Bestandtheile des Plasma's leicht berechnen, und man erhält die Gewichtsmengen der den Blutkörperchen angehörenden Stoffe, wenn man von den dem Blutkörperchensedimente oder Blutkuchen zukommenden Gewichtszahlen diejenigen abzieht, welche dem dazu gehörigen Serum angehören.

Ein Beispiel wird diese Verhältnisse erläutern. Um unnütze Wiederholungen zu vermeiden, sehen wir in dem unten folgenden Beispiele von den Gewichten der Gefässe, Filtra, Filteraschen u. s. w. ab, da ja aus den vorhergehenden Beispielen hinlänglich die betreffenden Manipulationen bei derartigen Berechnungen erläutert sind.

1. *Bestimmung des Faserstoffs.*

135,4 Grm. Blut geschlagen gaben 0,5321 vollkommen ausgewaschenen und bei 110° C. getrockneten Faserstoff.

135,4 : 0,5321 = 1000 : x

x = 3,93 Faserstoff in 1000 Th. Blutes.

2. *Bestimmung des Verhältnisses zwischen Serum und Blutkörperchensediment.*

132,6 Grm. defibrinirtes Blut wurden 24 Stunden an einem kalten Orte sich selbst überlassen, und als eine weitere Senkung der Blutkörperchenschichte nicht mehr erfolgte, wurde mittelst einer Pipette das Serum möglichst vollständig abgenommen.

Das abgeschiedene und abgenommene Serum wog 37,289 Grm.

132,600 defibrinirtes Blut
davon ab 37,289 Serum
bleibt 95,311 für Blutkörperchen + Serum.

132,600 : 37,289 = 996,07 : x

x = 280,11 Serum für 1000 Th. fibrinhaltigen oder 996,07 defibrinirten Blutes.

996,07 — 280,11 = 715,96 Blutzellen + Serum,

1000 Th. Blut zerfielen sonach in:

3,93 Fibrin,
280,11 Serum,
715,96 Blutkörperchen + Serum.

A. Analyse des Serums.

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze.*

3,620 Grm. Serum gaben 0,330 Grm. bei 110° C. getrockneten Rückstand.

3,62 : 0,33 = 1000 : x

x = 91,16 Serumrückstand in 1000 Th. Serum.

1000,00 — 91,16 = 908,84 Wasser.

Geglüht hinterliessen diese 0,33 Grm. Serumrückstand 0,031 Asche.

3,62 : 0,031 = 1000 : x

x = 8,57 anorganische Salze für 1000 Th. Serum.

2. *Bestimmung des Albumins und der Extractivstoffe.*

5,345 Serum gaben 0,413 bei 110° C. getrocknetes Albumin.

5,345 : 0,413 = 1000 : x

x = 77,27 Albumin in 1000 Th. Serum.

Der Gesammtgehalt des Serums an festen Stoffen beträgt 91,16, davon sind 8,57 anorganische Salze.

91,16 — 8,57 = 82,59 Albumin und Extractivstoffe.

Das Albumin allein beträgt: 77,27.

82,59 — 77,27 = 5,32 Extractivstoffe in 1000 Th. Serum.

3) *Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile des Serums.*

a) 25,028 Grm. Serum gaben 0,361 Grm. *Chlorsilber.*

Wie viel Chlor entsprechen diese 0,361 Grm. Chlorsilber?

143,5 das Aequ. des Ag Cl verhält sich zu 35,5 dem Aequ. des Chlors, wie 0,361 das gefundene Chlorsilber zu x = der gesuchten Menge Chlor.

143,5 : 35,5 = 0,361 : x

x = 0,089 Chlor.

25,028 : 0,089 = 1000 : x

x = 3,56 Chlor in 1000 Th. Serum.

b) 25,028 Grm. Serum gaben 0,0095 Grm. *schwefelsauren Baryt.*

Wie viel Schwefelsäure sind darin enthalten?

116,5 das Aequivalent des schwefelsauren Baryts verhält sich zu 40 dem Aequ. der Schwefelsäure, wie 0,0095 zu x.

116,5 : 40 = 0,0095 : x

x = 0,0032 Schwefelsäure.

25,028 : 0,0032 = 1000 : x

x = 0,13 Schwefelsäure in 1000 Th. Serum.

c) 25,028 Grm. Serum gaben 0,013 Grm. *Erdphosphate.*

25,028 : 0,013 = 1000 : x

x = 0,52 Erdphosphate in 1000 Th. Serum.

Diese 0,013 Grm. Erdphosphate gaben 0,0024 Grm. *kohlensauren Kalk.*

Wie viel 3 basisch-phosphorsaurem Kalk entsprechen diese?

Aequ. des CO, CO_2 Aequ. $3 CaO, PO_5$.

50 : 156 = 0,0024 : x

x = 0,0075.

25,028 : 0,0075 = 1000 : x

x = 0,29 phosphorsaurer Kalk in 1000 Th. Serum.

Die Gesammtmenge der Erdphosphate beträgt für 1000 Th. Serum: 0,52 Grm.

0,52 — 0,29 = 0,23 phosphorsaure Bittererde für 1000 Th. Serum.

d) 25,028 Grm. Serum gaben 0,0155 phosphorsauren Baryt.

Wie viel sind darin Phosphorsäure enthalten?

301,8 : 72 = 0,0155 : x

x = 0,00369 Phosphorsäure.

25,028 : 0,00369 = 1000 : x

x = 0,147 an Alkalien gebundene Phosphorsäure für 1000 Theile Serum.

e) 25,028 Grm. Serum gaben 0,234 Grm. *Chloralkalien* und 0,0495 Kaliumplatinchlorid.

0,0495 Kaliumplatinchlorid entsprechen 0,015117 *Chlorkalium.*

0,234 — 0,015117 = 0,21888 *Chlornatrium.*

Das Aequ. des Chlornatriums verhält sich zum Aequ. des Natriums wie das gefundene Chlornatrium zu x.

58,5 : 23 = 0,21888 : x

x = 0,0860 Natrium.

25,028 : 0,0860 = 1000 : x

x = 3,438 Natrium in 1000 Theilen Serum.

Das Aequ. des Chlorkaliums verhält sich zum Aequ. des Kaliums wie das gefundene Chlorkalium zu x.

74,4 : 39,2 = 0,015117 : x

x = 0,0079 Kalium.

25,028 : 0,0095 = 1000 : x

x = 0,317 Kalium in 1000 Th. Serum.

B. Analyse des Blutkörperchensedimentes.

1. *Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.*

7,2825 Grm. Serum + Blutzellen gaben 1,8495 bei 110° getrockneten Rückstand.

7,2825 : 1,8495 = 715,96 : x

x = 181,83 Rückstand in 715,96 Blutkörperchensediment.

715,96 — 181,83 = 534,13 Wasser.

2. *Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile.*

a) 42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,391 *Chlorsilber* = 0,0967 Chlor.

42,689 : 0,0967 = 715,96 : x

x = 1,622 Chlor in 715,96 Blutzellen + Serum.

b) 42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,010 Grm. *schwefelsauren Baryt* = 0,0034 Schwefelsäure.

42,689 : 0,0034 = 715,96 : x

x = 0,056 Schwefelsäure in 715,96 Blutzellen + Serum.

c) 42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,0065 *phosphorsauren Kalk.*

42,689 : 0,0065 = 715,96 : x

x = 0,109 phosphorsauren Kalk in 715,96 Blutzellen + Serum.

42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,0045 *phosphorsaure Magnesia.*

42,689 : 0,0045 = 715,96 : x

x = 0,075 phosphorsaure Magnesia in 715,96 Blutzellen + Serum.

42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,0042 *Eisenoxyd* gebunden an 0,0048 Phosphorsäure.

42,689 : 0,0042 = 715,96 : x

x = 0,0704 Eisenoxyd (an Phosphorsäure geb.) in 715,96 Th. Blutzellen + Serum.

42,689 : 0,0048 = 715,96 : x

x = 0,080 Phosphorsäure in 715,96 Grm. Blutzellen + Serum.

d) 42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,0384 Grm. an Alkalien gebundene Phosphorsäure.

42,689 : 0,0384 = 715,96 : x

x = 0,644 Phosphorsäure in 715,96 Blutzellen + Serum.

0,644 + 0,080 = 0,724 Phosphorsäure als Gesammtgehalt.

e) 42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,0395 in verdünnter Salpetersäure unlösliches reines Eisenoxyd.

42,689 : 0,0395 = 715,96 : x

x = 0,662 Eisenoxyd.

0,662 + 0,0704 = 0,7324 Eisenoxyd in 715,96 Blutzellen + Serum = 0,512 Eisen.

f) 42,689 Grm. Blutzellen + Serum gaben 0,330 Chloralkalien, wovon 0,14239 Chlornatrium = 0,056 Natrium und 0,18761 Chlorkalium = 0,089 Kalium.

42,689 : 0,056 = 715,96 : x

x = 0,939 Natrium in 715,96 Blutzellen + Serum.

42,689 : 0,089 = 715,96 : x

x = 1,492 Kalium in 715,96 Grm. Blutzellen + Serum.

C. Berechnung der durch die Analyse gefundenen Gewichtszahlen auf Blutkörperchen und Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 91,16 Th. Rückstand, sonach 280,11 Serum 25,53 Rückstand, und 254,58 Wasser.

Das Wasser dieser 280,11 Th. Serum verhält sich zu ihrem Rückstande, wie das Wasser der Blutkörperchen + Serum zu dem Serumrückstande der letzteren. Sonach

254,58 : 25,53 = 534,13 : x

x = 53,57 Serumrückstand des Rückstandes von Blutzellen + Serum.

181,83	Rückstand von Blutkörperchen + Serum
— 53,57	Serumrückstand
128,26	Blutkörperchenrückstand.

128,26 × 4 = 513,04 feuchte Blutkörperchen.

Serum und Blutzellen betrugen für 1000 Th. Blut: 715,96
davon sind feuchte Blutzellen 513,04
bleiben für eingeschlossenes Serum 202,92

Das abgeschiedene Serum beträgt 280,11
dazu eingeschlossenes . . . 202,92
483,03

1000 Th. Blutes enthalten sonach:

Faserstoff	3,93
Serum	483,03
Feuchte Blutzellen	513,04
	1000,00

Oder: 513,04 Blutzellen, und
486,96 Plasma.

Berechnung der Bestandtheile des Plasma's.

1000 Th. Serum enthalten 91,16 Rückstand, wie viel Rückstand enthalten 483,03 Serum?
1000 : 91,16 = 483,03 : x
x = 44,03 Serumrückstand,
dazu Faserstoff: 3,93
47,96 Rückstand des Plasma.
486,96 — 47,96 = 439,00 Wasser des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 77,27 Albumin, wie viel 483,03?
1000 : 77,27 = 483,03 : x
x = 37,32 Albumin des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 5,32 Extractivstoffe, wie viel 483,03 Serum?
1000 : 5,32 = 483,03 : x
x = 2,57 Extractivstoffe des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 8,57 anorganische Salze.
1000 : 8,57 = 483,03 : x
x = 4,14 anorganische Salze des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 3,56 Chlor.
1000 : 3,56 = 483,03 : x
x = 1,72 Chlor des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 0,13 Schwefelsäure.
1000 : 0,13 = 483,03 : x
x = 0,06 Schwefelsäure des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 0,29 phosphorsauren Kalk.
1000 : 0,29 = 483,03 : x
x = 0,14 phosphorsaurer Kalk des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 0,23 phosphorsaure Bittererde.
1000 : 0,23 = 483,03 : x
x = 0,11 phosphorsaure Bittererde des Plasma's.

1000 Th. Serum enthalten 0,147 an Alkalien gebundene Phosphorsäure.

1000 : 0,147 = 483,03 : x

x = 0,071 Phosphorsäure des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 3,438 Natrium.

1000 : 3,438 = 483,03 : x

x = 1,66 Natrium des Plasma.

1000 Th. Serum enthalten 0,317 Kalium.

1000 : 0,317 = 483,03 : x

x = 0,15 Kalium des Plasma.

Berechnung der Bestandtheile der Blutkörperchen.

1000 Th. Serum enthalten 91,16 Rückstand, wie viel Rückstand werden 202,92 Serum (Serumantheil des Blutkörperchensedimentes) enthalten?

1000 : 91,16 = 202,92 : x

x = 18,50 Serumrückstand des eingeschlossenen Serums.

181,83 = Rückstand von Blutkörperchen + Serum
— 18,50 = Serumrückstand

163,33 Blutkörperchenrückstand.

513,04 = feuchte Blutzellen
163,33 = Rückstand

349,71 Wasser der Blutzellen.

715,96 Blutzellen + Serum = 513,04 Blutzellen enthalten 0,512 Eisen; dieses gehört dem Hämatin an.

6,931 Eisen entsprechen 100 Hämatin.

6,931 : 100 = 0,512 : x

x = 7,38 Hämatin.

Der feste Rückstand der Blutkörperchen beträgt 163,33 :
davon sind Hämatin 7,38

155,95 = Globulin und anorganische Salze.

Die anorganischen Salze betragen excl. Eisen . . 3,74

152,21 Globulin.

1000 Th. Serum enthalten 3,56 Chlor, wie viel Chlor werden dem Serumgehalte des Blutkörperchensedimentes entsprechen?

1000 : 3,56 = 202,92 : x

x = 0,713 Chlor.

Der Chlorgehalt des Blutkörperchensedimentes beträgt 1,622
davon ab Chlor des Serums 0,743

0,909 Chlor der Blutkörperchen.

1000 Th. Serum enthalten 0,13 Schwefelsäure.

1000 : 0,13 = 202,92 : x

x = 0,026 Schwefelsäure.

Schwefelsäure des Blutkörperchensedimentes = 0,056
— 0,026

0,030 Schwefelsäure der Blutkörperchen.

1000 Th. Serum enthalten 0,29 phosphorsauren Kalk.
1000 : 0,29 = 202,92 : x
x = 0,059 phosphorsaurer Kalk

Phosphorsaurer Kalk des Blutkörperchensediments 0,109
davon ab 0,059

0,050 = phosphorsaurer Kalk der Blutkörperchen.

1000 Th. Serum enthalten 0,23 phosphorsaure Bittererde.
1000 : 023 = 202,92 : x
x = 0,047 phosphorsaure Bittererde.

Phosphorsaure Bittererde des Blutkörperchensediments = 0,075
davon ab 0,047

0,028 = Phosphorsaure Bittererde der Blutkörperchen.

1000 Th. Serum gaben 0,147 Phosphorsäure.
1000 : 0,147 = 202,92 : x
x = 0,030 Phosphorsäure

Phosphorsäure des Blutkörperchensedimentes 0,724
davon ab 0,030

0,694 = Phosphorsäure der Blutkörperchen.

1000 Th. Serum enthalten 3,438 Natrium.
1000 : 3,438 = 202,92 : x
x = 0,697 Natrium.

Das Blutkörperchensediment enthält Natrium 0,939
davon ab 0,697

0,242 = Natrium der Blutkörperchen.

1000 Th. Serum enthalten 0,317 Kalium.
1000 : 0,317 = 202,92 : x
x = 0,064 Kalium.

Das Blutkörperchensediment enthält Kalium: 1,492
Davon ab 0,064

1,428 = Kalium der Blutkörperchen.

Aus diesen Daten ergiebt sich folgende Zusammenstellung. Es enthalten

1000 Th. Blut

513,04 Blutkörperchen		486,96 Plasma	
Wasser	349,71	Wasser	439,00
Feste Stoffe	163,33	Feste Stoffe	47,96
Hämatin	7,38	Fibrin	3,93
Globulin	152,21	Albumin Extr.	39,89
Anorganische Salze	3,74	Anorganische Salze	4,14
Chlor	0,909	Chlor	1,720
Schwefelsäure	0,030	Schwefelsäure	0,063
Phosphorsäure	0,694	Phosphorsäure	0,071
Kalium	1,428	Kalium	0,153
Natrium	0,242	Natrium	1,661
Phosphorsaurer Kalk	0,050	Phosphorsaurer Kalk	0,145
Phosphorsaure Bittererde	0,028	Phosphorsaure Bittererde	0,110

Will man diese Resultate auf 1000 Th. Blutkörperchen und 1000 Th. Plasma berechnen, und bezeichnet man die Blutkörperchen mit a, das Plasma mit b, und die einzelnen Bestandtheile beider mit a′ und b′, so hat man die Gleichungen.

$$\frac{a'.\ 1000}{a} = x \text{ u. } \quad \frac{b'.\ 1000}{b} = x .$$

§. 149.

Controle der Analyse nach Schmidt.

Schmidt controlirt die Richtigkeit der analytischen Details durch die Vergleichung der durch den Versuch ermittelten specifischen Gewichte des Serums und defibrinirten Blutes mit den berechneten.

Die letzteren erhält man durch Addition der specifischen Gewichte der einzelnen Bestandtheile nach den durch die Analyse gegebenen Proportionen, und mit Berücksichtigung der bei der Auflösung dieser Stoffe in Wasser stattfindenden Condensation.

Schmidt hat die Verdichtungscoëfficienten für die gewöhnlicheren Bestandtheile des Blutes und thierischer Flüssigkeiten überhaupt bestimmt, und dabei die Dichtigkeit von Lösungen, welche bei + 15° C. im vacuo genau 10 pCt. fester Substanz enthalten, zu Grunde gelegt. Aus der Summe der Verdichtungscoëfficienten lässt sich alsdann unter Berücksichtigung der aus der Analyse hervorgegangenen Verhältnisse das specifische Gewicht der Gesammtflüssigkeit leicht berechnen.

Nachstehende Tabelle gibt die Dichtigkeiten der 10 % feste Substanz enthaltenden Lösungen, der trockenen Substanzen und der Volumenprocente der bei der Bildung von 10procentiger Lösung stattfindenden Condensation an.

Substanz.	Dichtigkeit der 10procentigen Lösung.	Dichtigkeit der trockenen Substanz.	Volumenprocente der bei Bildnng 10 procentig. Lösung stattfindenden Condensation.
Chlornatrium	1,0726	2,1481	1,505
Chlorkalium	1,0653	1,9787	1,348
Schwefelsaures Kali	1,0833	2,6616	1,541
Phosphorsaures Kali $_2\dot{K}, \overset{:::}{P}$	1,0960	2,4770	2,974
Phosphorsaures Natron $_2\dot{N}, \overset{:::}{P}$ . . .	1,0994	2,3735	3,455
Kali	1,1001	2,6560	3,035
Natron	1,1484	2,8050	6,933
Phosphorsaurer Kalk			
$3\,CaO, PO_5$	1,0807	3,0976	0,744
$2\,CaO, PO_5$	1,0896	3,0596	1,600
Phosphorsaure Bittererde			
$2\,MgO, PO_5$	1,0913	3,0383	1,776
Phosphorsaures Eisenoxyd . . .	1,0880	3,0661	1,447
Harnstoff	1,0275	1,3369	0,160
Harnzucker $C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$	1,0396	1,3860	0,766
Fibrin	1,0270	1,2858	0,420
Albumin	1,0268	1,2746	0,426

Wäre nun die Richtigkeit der obigen Analyse des Serums zu controliren, so müsste vor Allem das specifische Gewicht desselben durch den Versuch bestimmt worden sein. Gesetzt es wäre = 1,0292 gefunden worden.

1000 Th. dieses Serums enthalten nach der Analyse, die anorganischen Verbindungen zu Salzen verbunden:

Wasser	908,84
Feste Stoffe	91,16
Albumin etc.	82,59
Anorganische Salze	8,57
Schwefelsaures Kali	0,283
Chlorkalium	0,362
Chlornatrium.	5,591
Phosphorsaures Natron . . .	0,273
Natron.	1,545
Phosphorsaurer Kalk.	0,300
Phosphorsaure Bittererde. . .	0,220

82,586	grm. Albumin u. Extr. erfüllen den Raum von . .	61,471	Wasser
2,836	grm. 10pCt. Hydrat von schwefelsaurem Kali . . .	2,618	»
3,616	» » » » Chlorkalium.	3,395	»
55,914	» » » » Chlornatrium	52,129	»
2,726	» » » » phosphorsaures Natron . .	2,480	»
15,454	» » » » Natron	13,457	»
2,997	» » » phosphorsaurer Kalk	2,773	»
2,197	» » » phosphorsaure Bittererde . . .	2,013	»
168,326	Gesammthydrat	140,336	Wasser.

140,336 : 168,326 = 1 : x
x = 1,0288 berechnetes specifisches Gewicht des Serums.

Bemerkungen. Die *Schmidt'sche* Methode der Blutanalyse ist insoferne ein unläugbarer Fortschritt gegen die übrigen, als dadurch die Verschiedenheit der Vertheilung der einzelnen Bestandtheile des Blutes auf seine morphologischen Elemente zur Anschauung kömmt. In ihrem analytischen Theile stimmt sie vollkommen mit der von *Prévost* und *Dumas* und später von *Popp* bei ihren Untersuchungen befolgten Methode überein, welche ihrerseits wieder der *Becquerel* und *Rodier'schen* Methode zur Grundlage gedient hat. Ihre Ausführbarkeit ist abhängig von der Beschaffenheit des Blutes. Scheidet sich das Blut nicht vollständig in Blutkuchen und Serum, oder senken sich die Blutkörperchen nicht vollständig, wie diess wohl zuweilen zu geschehen pflegt, so wird die Ausführung der *Schmidt'schen* Methode eine sehr missliche.

Die Bestimmung der feuchten Blutzellen nach *Schmidt* kann nur aproximative Geltung beanspruchen, da der ermittelte Coëfficient auf eine Weise gefunden ist, die mancherlei Bedenken erregt, und anderseits die trockenen Blutkörperchen nach der früheren theoretisch unrichtigen Weise, indem man alles Wasser des Blutkuchens dem Serum zutheilt, bestimmt werden. Die Annahme eines constanten Coëfficienten für den Wassergehalt der Blutkörperchen, welche die Voraussetzung in sich schliesst, dass das relative Verhältniss des Wassers der Blutkörperchen zu ihren festen Stoffen unter allen Umständen stets dasselbe bleibe, müsste um bewiesen zu sein, sich auf viel zahlreichere Untersuchungen des Blutes in Krankheiten stützen, als bisher in Berücksichtigung dieser wichtigen Frage angestellt wurden, und erscheint gegenüber der Thatsache, dass die Blutkörperchen in beständigem Stoffwechsel mit der Intercellularflüssigkeit stehen, und der Wassergehalt des Blutes überhaupt ja so grossen Schwankungen unterliegt, von vorneherein bedenklich, da nicht einzusehen ist, warum nicht auch die Zusammensetzung und der Wassergehalt der Blutkörperchen durch pathologische Processe in der Weise alterirt werden sollte, dass das Verhältniss des Wassers zu den festen Stoffen ein anderes, wie das normale wird. Was endlich die Controle der Analyse nach *Schmidt* betrifft, so ist dieselbe theoretisch wohlbegründet, stösst aber in der Ausführung ebenfalls auf mancherlei Bedenken, da ein richtiges Resultat abhängt von der Voraussetzung, dass alle Blutbestandtheile bekannt und ihre specifischen Gewichte mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt sind.

Ohne die dem *Schmidt'schen* Verfahren zu Grunde liegenden geistreichen Ideen im Geringsten verkennen zu wollen, und ohne uns vorschnell ein definitives Urtheil über die so eben erwähnten Verhältnisse zu erlauben, glaubten wir der Tendenz des vorliegenden Werkchens es schuldig zu sein, die obigen Bedenken nicht

zu verschweigen; ihre volle Bestätigung oder theilweise Widerlegung muss zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

§. 150.

Quantitative Bestimmung einiger im Blute in geringer Menge vorkommenden Stoffe.

Von den im Eingange dieses Abschnittes verzeichneten Stoffen, die im normalen Blute entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge vorkommen, sind es nur Harnstoff, Harnsäure und Zucker, an deren quantitative Bestimmung allenfalls gedacht werden kann, obgleich auch diese Stoffe gewöhnlich nur in Folge pathologischer Vorgänge im Blute in zu scharfen Gewichtsbestimmungen hinreichender Menge vorkommen.

1. *Quantitative Bestimmung der Harnsäure.*

Dieselbe kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur in Verbindung mit alkalischen Basen im Blute gelöst sein.

Eine gewogene Menge Serum (je mehr, desto besser) wird im Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand gepulvert, zur Entfernung der Fette mit Alcohol erschöpft und dann so lange mit kochendem Wasser behandelt, als letzteres noch etwas aufnimmt.

Der wässrige Auszug, der alle Harnsäure enthalten muss, wird bis auf ein kleines Volumen concentrirt, und während des Abdampfens die sich bildenden caseinähnlichen Häutchen immer wieder entfernt. Hierauf setzt man Essigsäure im Ueberschuss zu und lässt 24—36 Stunden stehen. Die während dieser Zeit ausgeschiedene Harnsäure bringe man auf ein bei 100^{0} getrocknetes und genau gewogenes kleines Filter, wasche mit Wasser vollständig aus, trockne bei 100^{0} so lange noch Gewichtsabnahme stattfindet und wäge. Das Gewicht minus dem bekannten des Filters entspricht jenem der Harnsäure.

2. *Bestimmung des Harnstoffs*

Eine gewogene möglichst grosse Menge defibrinirten Blutes versetze man mit der 3—4fachen Menge Alcohols von 0,82, filtrire, wasche das Coagulum (eiweissartige Körper) mit Alcohol vollständig aus, verdunste das Filtrat im Wasserbade, extrahire den Rückstand mit absolutem Alcohol, verdunste abermals und sehe, ob sich während des Verdampfens noch fremdartige Stoffe ausscheiden; ist diess der Fall, so bringe man zur Trockne, löse abermals in absolutem Alcohol, concentrire, und verfahre wie unten angegeben. Ist diess nicht der Fall, so versetze man die bis zur Syrupconsistenz concentrirte Lösung nach dem Erkalten mit mässig concentrirter reiner (von salpetriger Säure freier) Salpetersäure im Ueberschuss, stelle das Gefäss in Schnee oder Eis oder eine künstliche Kältemischung, und bringe nach einigen Stunden den ausgeschie-

denen salpetersauren Harnstoff auf ein Filter, lasse vollständig abtropfen, löse den salpetersauren Harnstoff in Wasser und bestimme in der Lösung den Harnstoff nach *Ragsky-Heintz* oder *Bunsen*, wie weiter unten beim Harn §. 164. 3. b. u. c. näher angegeben ist.

3. *Bestimmung des Zuckers.*

Eine möglichst grosse Menge defibrinirten Blutes wird genau gewogen, durch ungefähr das 6fache Volumen starken Weingeists coagulirt, das Coagulum möglichst scharf abgepresst, die alcoholischen Flüssigkeiten mit Weinsäure *schwach* angesäuert, und der grösste Theil des Weingeists abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird weiter concentrirt, und mit Weingeist von 80 % versetzt, wodurch der grösste Theil der Salze entfernt wird. Man filtrirt, dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ab, nimmt mit wenig Wasser auf, und bestimmt nun den Zuckergehalt dieses Auszugs nach einer der beim Harn näher beschriebenen Methoden. Vgl. *Harn.*

§. 151.

Beispiele der quantitativen Zusammensetzung normalen menschlichen Blutes.

Nach den Untersuchungen von *A. Otto (Scherer)* und *Becquerel* und *Rodier* enthalten.

1000 Th. normalen venösen Blutes enthalten nach *Scherer*:

	Maxim.	Minim.	Medium.
Wasser	806,8	769,7	790,64
Feste Stoffe	200,3	193,2	209,36
Fibrin	2,6	1,4	1,98
Albumin	71,5	63,3	68,16
Blutkörperchen	146,2	106,8	126,30
Lösliche Salze	10,3	5,0	8,26
Extractivstoffe	6,6	3,1	4,88

1000 Th. Serum:

	Maxim.	Minim.	Medium.
Wasser	910,5	903,6	960,60
Feste Stoffe	96,4	89,5	93,40
Albumin	80,3	75,2	77,62
Lösliche Salze	11,6	6,5	9,45
Extractivstoffe	5,5	4,5	5,15

1000 Th. normalen Blutes enthalten nach *Becquerel* und *Rodier:*

Bei Männern:

	Maxim.	Minim.	Medium.
Wasser	800	760	779,90
Feste Stoff.	240	200	221,10
Faserstoff	3,5	1,5	2,20
Albumin	73,0	62,0	69,40
Blutkörperchen	152,0	131	141,10
Extractivstoffe u. lösliche Salze	8,0	5,	6,80
Fette	3,25	1,0	1,60
			1000,00

Bei Frauen:

	Maxim.	Minim.	Medium.
Wasser	813	773	791,10
Feste Stoffe	227	187	208,90
Faserstoff	2,5	1,8	2,20
Albumin	75,5	65	70,50
Blutkörperchen	137,5	113	127,20
Extractivstoffe	8,5	6,2	7,40
Fette	2,8	1,0	1,60
			1000,00

C. Schmidt fand nach seiner Methode folgende Zusammensetzung.

25jähriger Mann:

1000 Th. Blut enhalten

513,04 Blutzellen		486,96 Plasma	
Wasser	349,71	Wasser	439,00
Feste Stoffe	163,33	Feste Stoffe	47,96
Hämatin (eisenhaltig)	7,38	Fibrin	3,93
Globulin	152,21	Albumin u. Extractivst.	39,89
Anorganische Salze	3,74	Anorganische Salze	4,14
Chlorkalium	1,887	Chlorkalium	0,175
Schwefelsaures Kali	0,068	Schwefelsaures Kali	0,137
Phosphorsaures Kali	1,202	Chlornatrium	2,701
Phosphorsaures Natron	0,325	Phosphorsaures Natron	0,132
Natron	0,175	Natron	0,746
Phosphors. Kalk	0,048	Phosphors. Kalk	0,145
Phosphors. Bittererde	0,031	Phosphors. Bittererde	0,106

1000 Grm. Blutzellen		1000 Grm. Plasma	
Wasser	681,63	Wasser	901,51
Feste Stoffe	318,37	Feste Stoffe	98,49
Hämatin	15,02	Fibrin	8,06
Globulin	296,07	Albumin und Extr.	81,92
Anorganische Salze	7,28	Anorganische Salze	8,51
Chlorkalium	3,679	Chlorkalium	0,359
Schwefelsaures Kali	0,132	Chlornatrium	5,546
Phosphorsaures Kali	2,343	Schwefelsaures Kali	0,281
Phosphorsaures Natron	0,633	Phosphorsaures Natron	0,271
Natron	0,341	Natron	1,532
Phosphorsaurer Kalk	0,094	Phosphorsaurer Kalk	0,298
Phosphorsaure Bittererde	0,060	Phosphorsaure Bittererde	0,218

30jähriges Weib.

1000 Grm. Blut enthalten:

396,24 Blutzellen		603,76 Plasma	
Wasser	272,56	Wasser	551,99
Feste Stoffe	123,68	Feste Stoffe	51,77
Hämatin incl. Eisen	6,99	Fibrin	1,91
Globulin	113,14	Albumin etc.	44,79
Anorganische Salze	3,55	Anorganische Salze	5,07
Schwefelsaures Kali	0,062	Schwefelsaures Kali	0,131
Chlorkalium	1,353	Chlorkalium	0,270
Phosphorsaures Kali	0,835	Chlornatrium	3,417
Kali	0,340	Phosphorsaures Natron	0,267
Natron	0,874	Natron	0,648
Phosphors. Kalkerde / » » Bittererde	0,086	Phosphors. Kalkerde / » » Bittererde	0,332

1000 Grm. Blutzellen		1000 Grm. Plasma	
Wasser	687,88	Wasser	914,25
Feste Stoffe	312,12	Feste Stoffe	85,75
Hämatin	18,48	Fibrin	3,16
Globulin	284,68	Albumin etc.	74,20
Anorganische Salze	8,96	Anorganische Salze	8,39
Schwefelsaures Kali	0,157	Schwefelsaures Kali	0,217
Chlorkalium	3,414	Chlorkalium	0,447
Phosphorsaures Kali	2,108	Chlornatrium	5,659
Kali	0,857	Phosphorsaures Natron	0,443
Natron	2,205	Natron	1,074
Phosphors. Kalkerde / » » Bittererde	0,218	Phosphors. Kalkerde / » » Bittererde	0,550

II.
Analyse des Harns.

§. 152.

Der Harn, das Secret der Nieren, ist eine sehr complexe Flüssigkeit, deren Zusammensetzung je nach den verschiedenen Thierclassen eine wechselnde ist. Den entschiedensten Einfluss auf seine Beschaffenheit übt die Nahrung der Thiere aus, so dass im Allgemeinen der Harn jener Thiere, die von gleicher Nahrung leben, auch die grösste Aehnlichkeit zeigt.

Der Harn der fleischfressenden Thiere ist wesentlich verschieden von dem der pflanzenfressenden, und der Harn der Amphibien und Vögel wieder verschieden von dem höherer Thierclassen; aus letzterem Umstande folgt, dass ausser der Nahrung auch der Organisation der Thiere ein Einfluss auf seine Beschaffenheit eingeräumt werden muss.

Der Harn des Menschen kömmt in seiner Zusammensetzung im Allgemeinen mit jenem der fleischfressenden Thiere überein, doch ist dabei hervorzuheben, dass er, wenn der Mensch nur von vegetabilischer Nahrung lebt, jenem der Pflanzenfresser ähnlich wird.

Da der Harn des Menschen bei Weitem am Genauesten studirt ist, und seine Untersuchung am Häufigsten vorgenommen wird, soll im nachstehenden Abschnitt auf ihn vorwiegende Rücksicht genommen werden.

Bezüglich des Harns der übrigen Thiere mögen einige das Wesentlichste seiner Zusammensetzung betreffende Angaben um so mehr genügen, als unsere Kenntnisse darüber noch ziemlich mangelhaft sind.

§. 153.

Physicalische Charactere des menschlichen Harns.

Der normale, frisch gelassene Harn ist klar, von gelber Farbe, eigenthümlichem aromatischem Geruch, bitter salzigem Geschmack und deutlich saurer Reaction. Sein specifisches Gewicht variirt zwischen 1,005 — 1,030. Oft trübt er sich beim Erkalten, und setzt dann einen Niederschlag ab, dessen Farbe sehr wechselnd ist. Längere Zeit sich selbst überlassen, wird er gewöhn-

lich blässer, scheidet harnsaure Sedimente ab, und die saure Reaction nimmt zu, wahrscheinlich in Folge einer Umsetzung des Harnfarbstoffs in Milchsäure vermittelst des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims *(Scherer's saure Harngährung)*; nach 3—4 Wochen, oft auch früher nimmt er ammoniakalischen Geruch und alkalische Reaction an, bedeckt sich mit einer weissen schleimigen Haut, und bald darauf bilden sich auch am Boden des Gefässes weisse, wolkige Massen, in denen schon mit freiem Auge erkennbare Krystalle sich zeigen. Diese Krystalle sind *phosphorsaure Ammoniak-Magnesia* (vergl. §. 116. 1.). Wird solcher fauler Harn mit Säuren vermischt, so braust er auf, in Folge der Umsetzung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak. (*Alkalische Harngährung.*)

§. 154.

Bestandtheile des Harns.

Als nähere Bestandtheile des *menschlichen* Harns im normalen Zustande hat man bis nun folgende aufgefunden:

I. Organische Stoffe.

Harnstoff, vgl. §. 53; *Kreatinin*, §. 55; *Kreatin*, §. 58; *Harnsäure*, §. 100; *Hippursäure*, §. 102; *Farb- und Extractivstoffe*, § 40; *Harnblasenschleim.*

II. Anorganische Stoffe.

Wasser, *Kali*, *Natron*, *Kalkerde*, *Bittererde* — gebunden an *Chlorwasserstoffsäure*, *Schwefelsäure* und *Phosphorsäure*, Spuren von *Eisen* und *Kieselerde.* Ausserdem geringe Mengen von *Ammoniak*, wahrscheinlich an Chlorwasserstoffsäure gebunden.

III. Gase.

Kohlensäure.

Ueber Eigenschaften und Ermittlung der wesentlicheren und wohl gekannten dieser Bestandtheile vergl. I. Th.

§. 155.

Allgemeines chemisches Verhalten des normalen Harns.

Normaler Harn gerinnt *nicht* beim Kochen und wird durch Säuren nicht gefällt. Wird derselbe mit Salz- oder Salpetersäure versetzt, so entwickelt sich ein eigenthümlicher widerlicher Geruch (wahrscheinlich von dem Freiwerden von Fettsäuren herrührend) und zugldich nimmt er eine dunklere Farbe an. Nach 24—36 Stunden aber findet man die Harnsäure ausgeschieden.

Alkalien bewirken Trübung oder Niederschläge von phosphorsauren Erden, die wie bekannt in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich sind.

Chlorbaryum bewirkt eine Fällung von *schwefelsaurem* und *phosphorsaurem Baryt*; war vorher mit Salzsäure oder Salpetersäure

angesäuert worden, so enthält der Niederschlag nur *schwefelsauren Baryt.*

Salpetersaures Silberoxyd schlägt *Chlorsilber* und *phosphorsaures Silberoxyd* nieder; war vorher angesäuert worden, oder enthielt die Silberlösung freie Säure, so enthält der Niederschlag nur *Chlorsilber.*

Essigsaures Bleioxyd fällt *Chlorblei, schwefelsaures* und *phosphorsaures Bleioxyd.*

Versetzt man Harn mit einer verdünnten Auflösung von *salpetersaurem Quecksilberoxyd,* so entsteht eine Trübung, die anfänglich wieder verschwindet, indem sich das im Harn vorhandene Chlornatrium mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd zu salpetersaurem Natron und Sublimat umsetzt, sobald aber alles Kochsalz auf diese Weise zersetzt ist, bringt jeder weitere Tropfen der Quecksilberlösung eine *bleibende* weisse Trübung hervor, indem nun das salpetersaure Quecksilberoxyd mit dem Harnstoff sich zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt. Vgl. §. 53.

Versetzt man Harn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so lange bis sich ein bleibender Niederschlag einstellt, und fährt mit dem Zusatze der Quecksilberlösung fort, so lange man noch Verdickung bemerkt, und neutralisirt die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Endlich aber kommt ein Punct, wo durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpuncte ist aller Harnstoff gefällt, und der Niederschlag enthält 1 Aequ. Harnstoff auf 4 Aequ. Quecksilberoxyd.

Eisenchlorid zu mit Essigsäure versetztem Harn gefügt, bewirkt einen Niederschlag von *phosphorsaurem Eisenoxyd.*

Oxalsäure, besser oxalsaures Ammoniak, bewirkt einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Starker *Weingeist* bewirkt *eine auf Zusatz von Wasser wieder verschwindende* Trübung.

Gerbsäure trübt normalen Harn nicht oder nur schwach.

Frisches Blut, zu *warmen* Harn gemischt, wird zuerst coagulirt, und dann löst sich das Hämatin aus dem Coagulum in der freien Säure des Harns auf und färbt letzteren roth.

Die saure Reaction des Harns im normalen Zustande ist bereits bei den physicalischen Eigenschaften des Harns besprochen worden. Begründet ist sie darin, dass sich die durch die Gewebsmetamorphose erzeugte Harnsäure, Hippursäure und Schwefelsäure (aus dem Schwefel der eiweissartigen Körper entstanden) mit den im Harn vorhandenen phosphorsauren Alkalien in die Basis theilen und dadurch *saure Salze* gebildet werden.

§. 156.

Abnorme Bestandtheile des Harns.

Nicht constante, meist nur bei *pathologischen Zuständen* im Harn vorkommende Stoffe sind folgende:

1) Kohlensaures Ammoniak (bei der Harngährung).
2) Milchsäure (unter verschiedenen Umständen).
3) Eiweiss (bei Krankheiten häufig).
4) Faserstoff (meist nur organisirt in Sedimenten).
5) Fett (sehr selten: milchähnlicher, *chylöser Harn*).
6) Gallenfarbstoff (bei Icterus, Leberleiden etc.).
7) Gallensäuren (selten).
8) Zucker (Diabetes mellitus).
9) Schwefelwasserstoff (höchst selten).
10) Oxalsaurer Kalk } vorzugsweise Bestandtheile von Harnsedimenten.
11) Cystin }
12) Buttersaure Salze (nicht sehr selten).

Der Nachweis aller dieser Stoffe ist bereits im ersten Theile dieses Werkes bei den einzelnen Stoffen genau erörtert.

§. 157.

Zufällige Bestandtheile des Harns.

Stoffe, welche *von aussen eingeführt* im Harn wieder erscheinen, sind folgende:

Anorganische Stoffe.

Antimon, Arsen, Eisen, Zink, ausnahmsweise Gold, Silber, Zinn, Blei und Wismuth. Jod geht als Jodammonium oder Jodnatrium in den Harn über. Die Salze mit alkalischer Basis, wie die kohlensauren, kieselsauren, chlorsauren und borsauren Alkalien, werden im Harn wiedergefunden, ebenso Jodkalium, Rhodankalium, Chlorbaryum, Ferrocyankalium. Kaliumeisencyanid wird in Cyanür verwandelt, Schwefelleber zum Theil in schwefelsaures Kali, zum Theil tritt sie unverändert wieder aus. Ammoniak und Ammoniaksalze werden ebenfalls nicht verändert.

Organische Stoffe.

Freie organische Säuren erscheinen im Harn entweder frei oder an Basen gebunden wieder, so Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Bernsteinsäure. Benzoësäure dagegen tritt als Hippursäure wieder aus, und ebenso verhält sich Zimmtsäure; Nitrobenzoësäure erscheint im Harn als Nitrohippursäure wieder; spirige Säure tritt unverändert oder als Spirsäure wieder zu Tage; Gerbsäure verwandelt sich in Gallussäure, Pyrogallussäure und huminartige Stoffe. Cumin-, Toluyl-, Salicyl-, Anis- und Cumarinsäure erscheinen unverändert wieder; Harnsäure verwandelt sich in Harnstoff und oxalsauren Kalk.

Neutrale pflanzensaure Alkalien erscheinen im Harn als kohlensaure wieder und machen dadurch den Harn alkalisch. Farb-

und Riechstoffe finden sich im Harn meist unverändert wieder, so namentlich Indigo. Von den Alcaloiden wurde das Chinin nachgewiesen. Dagegen konnte Caffein nicht mehr aufgefunden werden. Salicin verwandelt sich in Salicylwasserstoff, Salicylsäure und Saligenin, Harnstoff geht unverändert über, Alloxantin verwandelt sich in Harnstoff, Rhodallin in Ammoniumrhodanid; Amygdalin bedingt das Auftreten von Ameisensäure im Harn, Bittermandelöl verwandelt sich in Hippursäure, ebenso Balsamum peruvianum, Benzoësäureäther endlich geht ebenfalls in Hippursäure über.

§. 158.

Harnsedimente.

Zuweilen wird ein trüber Harn gelassen, der sich dann, wenn er einige Zeit lang ruhig steht, in der Weise klärt, dass der die Trübung veranlassende Körper sich zu Boden setzt und so ein Sediment bildet. Zuweilen aber wird der Harn vollkommen klar gelassen, und erst beim Erkalten scheiden sich gewisse Stoffe unlöslich aus und bilden das Sediment.

Die in Harnsedimenten vorkommenden Stoffe sind:

1) Harnsäure.
2) Harnsaure Salze (harnsaures Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Magnesia).
3) Oxalsaurer Kalk.
4) Erdphosphate (phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia).
5) Cystin.

Organisirte Gebilde.

6) Schleim und Pflasterepithelium.
7) Eiter.
8) Blut.
9) Samenfäden.
10) Pilze und Infusorien.
11) Faserstoffexsudate.

12) Sarcina ventriculi *Goodsir*.

Der Nachweis der in Harnsedimenten vorkommenden, und als trübende Körper überhaupt im Harn zuweilen auftretenden organisirten Gebilde geschieht einzig und allein durch das Microscop und fällt daher nicht in das Gebiet der chemischen Analyse; doch werden wir weiter unten einige Anhaltspuncte für die Ermittelung dieser Stoffe angeben. Wie man die übrigen in Harnsedimenten vorkommenden Stoffe auf chemischem Wege nachweist, ist bereits im I. Theile bei den einzelnen dieser Stoffe genau angegeben worden. Wir kommen aber hierauf in den folgenden Paragraphen zurück.

§. 159.

Untersuchung des Harns.

Der Harn erleidet unter dem Einflusse gewisser physiologischer Verhältnisse und bestimmter Krankheiten so zahlreiche und

nicht selten characteristische Veränderungen seiner Zusammensetzung, dass seine chemische Untersuchung vielfaches physiologisches und ärztliches Interesse darbietet und mit zu den häufigsten Aufgaben gehört, die Physiologie und Pathologie der organischen Chemie stellen.

Die Untersuchung des Harns bezweckt entweder nur seine *qualitative Analyse*, d. h. die Ermittelung der in ihm enthaltenen Stoffe, oder sie involvirt auch die Gewichtsbestimmung der wesentlicheren Bestandtheile, *quantitative Analyse.*

Erstere genügt, wo es sich zunächst nur um Veränderungen des Harns handelt, die durch die Gegenwart der normalen Zusammensetzung *fremder* Stoffe bedingt werden.

Nicht selten aber besteht die Mischungsveränderung des Harns darin, dass seine normalen Bestandtheile in einem abnormen quantitativen Verhältnisse vorhanden sind. Hier kann natürlich nur die quantitative Analyse Aufschluss geben.

Gewisse Veränderungen endlich beziehen sich zunächst auf die physicalischen Charactere des Harns und seine Reaction auf Pflanzenpapiere; auch auf diese Verhältnisse muss daher bei der Untersuchung des Harns Rücksicht genommen werden.

Es ist Sache der *Physiologie und Semiotik*, die Bedingungen festzustellen und zu verwerthen, unter denen die oben angedeuteten Veränderungen des Harns stattfinden; es ist Sache der *Pathologie,* den Causalxenus zwischen ihnen und gewissen Krankheitsformen zu ermitteln, es ist dagegen Sache der Chemie, diese Veränderungen selbst nachzuweisen.

§. 160.

Qualitative Analyse des Harns.

Vor Allem trage man Sorge, dass der zu untersuchende Harn in einem reinen Glasgefässe gesammelt wird und möglichst frisch zur Untersuchung kommt. Ferner suche man einen Harn zu erhalten, der nicht zu wässrig ist, wie diess der Fall zu sein pflegt, wenn vorher grössere Quantitäten Getränk genossen wurden. Am Besten eignet sich zu einer nur qualitativen Prüfung auf die einzelnen Bestandtheile der Morgenharn. *Will man aber ein Bild erhalten von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Harns innerhalb einer gewissen Zeit, so muss der Harn von 24 Stunden gesammelt und der Untersuchung unterworfen werden.*

Schreitet man zur Untersuchung selbst, so beginne man mit der Prüfung der *physicalischen Charactere.*

Man bemerke sich *Farbe, Klarheit* oder *Trübung, Geruch, Reaction auf Pflanzenpapiere,* wobei zu bemerken, dass im Falle alkalischer Reaction zu eruiren wäre, ob der Harn frisch gelassen ist, oder bereits längere Zeit gestanden hat, wo dann die alkalische Reaction in der Zersetzung des Harns ihren Grund hat. Ob alkalische Reaction von Ammoniak oder von feuerbeständigen Al-

kalien herrührt, erkennt man am Besten, indem man beobachtet, ob die Bläuung des gerötheten Lakmuspapiers beim Trocknen verschwindet. oder nicht.

Man schreitet hierauf zur weiteren Untersuchung.

Zu dem Ende fülle man den Harn in zwei hohe Cylindergläser und lasse die eine Parthie ruhig stehen, um bereits vorhandene, oder auch wohl sich später bildende Sedimente sich absetzen zu lassen und dann der Prüfung unterwerfen zu können. Die zweite Parthie wird bei Gegenwart trübender Körper filtrirt und zu folgenden Proben benützt:

I.

1) Bestimmung des specifischen Gewichts. Dieselbe wird entweder mittelst des Urometers, oder nach der gewöhnlichen Weise vorgenommen. Vgl. §. 9.

2) Prüfung auf Normalbestandtheile: Harnstoff, Kreatin und Kreatinin, Harnsäure, Hippursäure, anorganische Salze.

a) Zur Ermittelung des *Harnstoffs* im Harn dampfe man eine Quantität Harn, etwa 15—20 Grm., im Wasserbade bis nahe zur Trockne ein, extrahire den Rückstand mit Weingeist von 0,82, filtrire die alcoholische Lösung, concentrire das Filtrat im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz, und versetze es, nachdem es vollständig erkaltet ist, mit etwa dem gleichen Volumen kalter reiner mässig concentrirter Salpetersäure und stelle das Gefäss in Eis, Schnee, eine künstliche Kältemischung oder eiskaltes Wasser. Die nach einiger Zeit, oder sogleich sich ausscheidenden Krystalle von *salpetersaurem Harnstoff* untersuche man mit dem Microscop, bestimme, wenn es möglich ist, ihre Winkelverhältnisse und verfahre überhaupt so, wie es §. 53. angegeben ist.

b) Zur Ermittelung der *Harnsäure* versetze man 30—40 Grm. Harn mit Essigsäure, lasse 36 St. stehen, und prüfe die mittlerweile ausgeschiedenen Krystalle microscopisch und chemisch, wie es §. 100. 3. genau angegeben ist.

c) Um *Hippursäure* im menschlichen Harn nachzuweisen, bedarf man gewöhnlich bedeutenderer Mengen Harns. Um sie nachzuweisen, verfahre man genau so, wie es §. 102. angegeben ist.

d) Noch grösserer Quantitäten Harns bedarf man zum Nachweise des *Kreatins* und *Kreatinins*. Man verfahre so, wie es §. 55. bei der Darstellung des Kreatinins aus dem Harn angegeben ist.

e) Zur Ermittelung der *anorganischen Harnbestandtheile* dampft man etwa 40 Grm. Harn zur Trockne ein, und verkohlt den Rückstand in einem Porzellanglühschälchen bei gelinder Hitze. Die erhaltene Kohle erschöpft man mit heissem Wasser und prüft nun die wässrige Lösung genau nach §. 115. a. Die mit Wasser erschöpfte Kohle verbrennt man nun vollständig, behandelt die rückständige Asche mit Salzsäure, und prüft die salzsaure Lösung nach §. 115. b.

3) Prüfung auf abnorme Bestandtheile: Kohlensaures Ammoniak, Milchsäure, Albumin, Gallenfarbstoff, Gallensäuren, Zucker.

a) Auf *kohlensaures Ammoniak* hat man Rücksicht zu nehmen bei bereits zersetztem, jedenfalls aber *nur bei alkalisch reagirendem Harn*; wird solcher Harn mit Säuren behandelt, so braust er auf, und erwärmt man ihn mit Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak, erkennbar an seinem Geruch und der stattfindenden Bläuung eines darüber gehaltenen feuchten gerötheten Lakmuspapiers.

b) *Milchsäure*-haltiger Harn reagirt gewöhnlich sehr stark sauer und findet sich in Krankheiten am Häufigsten, namentlich bei *Rhachitis, Osteomalacie, Diabetes.*

Um die Milchsäure im Harn nachzuweisen, verfährt man genau nach §. 97 (Nachweis).

c) *Eiweiss* ertheilt dem Harn keine besondere Beschaffenheit, und kömmt in Krankheiten so häufig vor, dass jedesmal darauf geprüft werden muss.

Man prüft auf Albumin, indem man Harn in einer Proberöhre über einer einfachen Weingeistlampe zum Kochen erhitzt, und beobachtet, ob eine Trübung, oder ein Niederschlag entsteht; bleibt die Flüssigkeit klar, und man hatte die Vorsicht nicht ausser Acht gelassen, neutral oder alkalisch-reagirenden Harn vorher mit Essigsäure schwach anzusäuern, so ist Albumin nicht zugegen; entsteht aber Trübung, oder Niederschlag, so muss man sich auf die in §. 19. S. 55. genau angegebene Weise und mit allen dort angegebenen Vorsichtsmassregeln von der Natur des Niederschlags, oder der Trübung überzeugen. Eine Trübung könnte möglicher Weise auch von Met- oder Paralbumin herrühren, und ausserdem könnten noch caseinähnliche Proteinkörper möglicher Weise zugegen sein. Wie man sich hievon überzeugt, ist §. 127. 2. genau beschrieben.

d) *Gallenfarbstoff*-haltiger Harn ist meist stark tingirt: safrangelb, dunkelgelb bis gelbbraun von Farbe; enthält er Sedimente, so sind diese gewöhnlich gelb oder braun gefärbt. Wird solcher Harn umgeschüttelt, so bildet sich ein gelber Schaum an seiner Oberfläche, und ungeleimtes Papier wird davon deutlich gelb gefärbt. Zur Ermittelung geringerer Mengen von Gallenfarbstoff, sowie zum exacten Nachweise desselben überhaupt verfährt man genau nach § 39. 1.

e) *Gallensäuren* sind vorzüglich da zu berücksichtigen, wo Leberleiden und Krankheiten des vegetativen und respiratorischen Systems vorliegen.

Zur Nachweisung derselben verdampft man eine Quantität Harn im Wasserbad zur Extractconsistenz, zieht den Rückstand mit Alcohol von 0,82 aus, und verfährt mit dem Auszuge genau so, wie es §. 106. beschrieben ist.

f) *Zucker* findet sich im Harn namentlich bei Diabetes mellitus; solcher Harn besitzt ein sehr hohes specifisches Gewicht, 1,030—1,052, seine Farbe ist gewöhnlich blass, er riecht süsslich,

oder säuerlich, reagirt frisch gelassen selten stark sauer, öfter neutral oder alkalisch, wird aber *bei längerem Stehen stark sauer* in Folge der Bildung von Milchsäure. Seine Menge in 24 Stunden ist vermehrt, zuweilen um das Doppelte und Dreifache (zuweilen 40—50 Pfd. täglich).

Die Ermittelung des Zuckers im Harn geschieht genau nach §. 45. I.

g) *Schwefelwasserstoff* wird zunächst durch den Geruch des Harns erkannt, sicherer daran, dass beim Erwärmen ein darüber gehaltenes mit Bleisolution getränktes Papier geschwärzt wird.

h) *Fett* veranlasst, wenn es im Harn vorhanden ist, eine milchige Trübung desselben *(Urina chylosa)* und wird am Besten durch das Microscop erkannt. *Oxalsaurer Kalk* und *Cystin* finden sich meist in Sedimenten.

i) *Buttersäure* wurde bereits mehrfach, ebensowohl im normalen, als pathologisch-veränderten Harn aufgefunden.

Zur Ermittelung derselben unterwirft man mit Schwefelsäure versetzten Harn der Destillation, sättigt das Destillat mit Barytwasser, oder kohlensaurem Natron, dampft ab, destillirt abermals mit Schwefelsäure, und stellt aus diesem Destillat ein, oder mehrere buttersaure Salze dar, deren Atomgewicht natürlich zu nehmen ist. Vgl. §. 72. *Nachweis.*

Oder man dampft Harn im Wasserbade ab, und behandelt den Rückstand mit Aether, der, im Falle die Buttersäure an Lipyloxyd gebunden war, selbe auflösen wird. Durch Destillation des Aetherauszuges mit Schwefelsäure erhält man dann ein saures Destillat, aus welchem, wie oben §. 72., die Buttersäure zu isoliren und an Basen zu binden ist.

§. 161.

Qualitative Untersuchung der Harnsedimente.

II.

Hat sich in der ersten Parthie Harn, welche der Ruhe überlassen worden, ein *Sediment* gebildet, oder ein schon vorhanden gewesenes vollkommen abgesetzt, so schreite man zur Prüfung desselben. Man giesse den überstehenden Harn, nachdem man die physicalischen Charactere des Sediments: Farbe, Ansehen etc. notirt hat, möglichst vollständig ab und bringe ein Tröpfchen der rückständigen gut umgeschüttelten Flüssigkeit auf ein Objectgläschen zur microscopischen Analyse. Das Uebrige, mit Ausnahme eines kleinen Theils, den man bei Seite stellt, sammle man auf einem Filter, trockne es und verwende es zu den durch die Natur des Falls bedingten Reactionen.

Man beginne das Studium etwa vorhandener Sedimente stets mit ihrer microscopischen Untersuchung.

Es sind nun vier Fälle möglich: entweder zeigt sich das Sediment aus organisirten Gebilden, — aus amorphen Massen, — aus

Krystallen — bestehend, oder es finden sich diese Formen nebeneinander.

Besteht das Sediment aus organisirten Gebilden, so können dieselben sein:

a) *Pflaster- und Cylinderepithelium.* Vgl. die Handb. u. Atl. der Physiologie u. Histologie.

b) *Schleim- und Eiterkörperchen.* Vgl. *Funke*, Atl. T. XIV. Fig. 2, 3.

c) *Schlauchförmige oder cylindrische Körper*, entweder Epithelialcylinder der Bellinischen Röhrchen, deren kernhaltige Zellen agglomerirt, und durch eine feinkörnige Masse sichtbar sind. Vgl. *Funke*, Atl. T. XIV. Fig. 1., — oder Exsudatpfröpfe aus den Bellinischen Röhrchen, aus Faserstoff bestehend. Vgl. *Funke*, Atl. T. XIV. Fig. 3., — oder endlich sehr durchsichtige hyaline Schläuche, hohlen Cylindern gleichend, durch Kali unter Zurücklassung einer feinen granulösen Masse verschwindend. *Lehmann* hält sie für die membrana propria der Harncanälchen, *Frerichs* für plattgedrückte Faserstoffgerinnsel. Vgl. *Funke*, Atl. T. XIV. Fig. 2.

d) *Spermatozoiden.* Vgl. die Handb. u. Atl. der Histologie und Physiologie.

e) *Blutkörperchen.* Vgl. *Funke*, Atl. T. IX. Fig. 1. u. 4.

f) *Fadenpilze;* gewöhnlich nur in bereits alkalisch-gewordenem zersetzten Harn. Vgl. *Funke*, Atl. T. XIV. Fig. 4.

g) *Infusorien;* ebenfalls meist im alkalisch-gewordenen Harn, *Vibrio lineola?* und *Monas termo Ehrenb.*

h) *Faserstoffschollen* und *Klumpen* sehr selten, und dann meist in grösseren Massen vorhanden.

i) *Sarcina ventriculi Goodsir.* Sehr selten. Die charakteristische Form lässt nicht leicht eine Verwechslung zu. Vgl. *Funke*, Atl. T. VII. Fig. 4.

Ist das Sediment amorph, oder krystallisirt, so muss neben der microscopischen Untersuchung eine chemische des Sedimentes zur Vergewisserung über seine Natur stattfinden.

Amorphe Massen können aus *organischen Molecularaggregaten*, sie können aber auch aus *harnsauren Salzen* und *phosphorsauren Erden bestehen* (amorpher phosphorsaurer Kalk).

Krystalle im Sediment können bestehen aus *Harnsäure, oxalsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia* und *Cystin.*

Wie die einzelnen dieser Stoffe nachgewiesen werden, ist im ersten Theile bereits genau beschrieben; doch ist zu bemerken, dass die Sedimente meist gemengt sind; so findet sich neben krystallisirter freier Harnsäure häufig amorphes harnsaures Natron, zuweilen oxalsaurer Kalk, neben krystallisirter phosphorsaurer Ammoniakbittererde amorpher phosphorsaurer Kalk, dazwischen organisirte Gebilde u. s. w.

Anhaltspuncte für die Ermittelung der auf chemischem Wege nachweisbaren Bestandtheile von Harnsedimenten sind in Folgendem gegeben:

a) *Harnsäure* (freie) als Sediment findet sich nur in *saurem*, meist *stark saurem Harn* von dunkler Färbung. Das Sediment selbst ist niemals farblos, bisweilen wohl blass, gemeinhin aber von *hochgelber*, *orangerother*, *brauner* Farbe und von *sandigem*, nicht selten mit freiem Auge schon *krystallinischem* Ansehen. Erkannt wird sie unter dem Microscop durch ihre Krystallform, chemisch durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure, von harnsauren Salzen unterschieden durch Krystallform, Unlöslichkeit in heissem Wasser und Harn und Verhalten in der Hitze.

b) *Harnsaure Salze* (harnsaures Natron etc.) finden sich ebenfalls nur *in saurem Harn*, die Farbe solchen Harns aber und des Sedimentes ist sehr wechselnd. Die Farbe des ersteren ist bald blassgelb, bald gesättigt hochgelb, röthlich, braunroth, rein braun, kupferfarben; die Farbe des letzteren grauweiss, weiss, rosaroth, braunroth bis purpurroth. Diese Sedimente sehen oft Schleim, Eiter oder Blut täuschend ähnlich und lassen sich durch das äussere Ansehen davon durchaus nicht unterscheiden. Erkannt werden sie microscopisch durch ihre Form (amorph oder mit Nadeln besetzte Kugeln), chemisch durch *ihre Löslichkeit in der Wärme*, ihr Verhalten gegen Salpetersäure und ihr Verhalten in der Hitze.

Zur Ermittelung der freien Harnsäure und der harnsauren Salze auf chemischem Wege verfährt man genau nach §. 100. 1., wo auch das Nöthige über Krystallform und gute Abbildungen angegeben ist.

c) *Oxalsaurer Kalk* findet sich in *saurem*, *neutralem* und *alkalischem* Harn, nicht selten auch mit harnsauren Salzen gemengt, ist jedoch die saure Reaction *sehr* ausgesprochen, so erhält man zahlreichere und deutlichere Krystalle, wenn man den Harn nahezu neutral macht und einige Zeit ruhig stehen lässt *(Lehmann)*. Der oxalsauren Kalk enthaltende Urin besitzt in der Mehrzahl der Fälle eine schöne Bernsteinfarbe, bisweilen ist er dunkler, bisweilen aber auch blässer, als gewöhnlich. Erkannt wird der oxalsaure Kalk durch seine äusserst characteristische Krystallform und sein Verhalten gegen Lösungsmittel. Auf dem Platinblech erhitzt, verwandelt er sich in kohlensauren Kalk.

Seine Ermittlung gründet sich auf seine Krystallform und sein chemisches Verhalten. Beides findet sich in §. 99. genau erörtert.

d) *Cystin* wurde bisher noch sehr selten in Harnsedimenten beobachtet, und selbst die vorhandenen Beobachtungen sind nicht einmal überzeugend constatirt. Cystinhaltiger Harn soll zuweilen eine normale strohgelbe, zuweilen eine intensiv grüne Färbung zeigen, ein öliges Ansehen besitzen und eigenthümlich, penetrant fötid riechen *(Golding Bird)*. Erkannt wird das Cystin durch Krystallform und seine chemischen Eigenschaften, wobei ganz besonders sein hoher Schwefelgehalt in's Auge zu fassen ist. Das Nähere bei seinem Nachweise findet sich §. 64. genau beschrieben.

e) *Phosphorsaure Erden,* namentlich *phosphorsaure Ammoniak-Magnesia,* schlagen sich in jedem Harn nieder, wenn derselbe in Folge der Zersetzung des Harnstoffs alkalisch geworden ist; sind diese Sedimente dagegen schon im frischgelassenen Harn vorhanden, so haben sie semiotische Bedeutung. Solcher Harn reagirt alkalisch oder neutral, doch hat man auch Sedimente von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia in saurem Harn beobachtet. Besteht ein Sediment nur aus Phosphaten, so ist es feuerbeständig, d. h. es bleibt auch nach längerem Erhitzen auf Platinblech ohne vorgängige Schwärzung ein Rückstand. Schmilzt dieser Rückstand leicht vor dem Löthrohr, braust weder vor, noch nach dem Glühen mit Säuren, ist in Salzsäure löslich, durch Ammoniak fällbar, und gibt mit Koboltsolution ein schwarzbraunes Email, so ist *neutraler phosphorsaurer Kalk* zugegen. Verbreitet der Rückstand beim Erhitzen den Geruch nach Ammoniak, ist ohne Aufbrausen in Essigsäure löslich, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak krystallinisch gefällt, so ist *phosphorsaure Ammoniak-Magnesia* zugegen, welche übrigens schon durch ihre characteristische Krystallform mit Leichtigkeit erkannt wird, §. 116. I. Schmilzt dagegen der Rückstand vor dem Löthrohr *nicht,* nnd verhält sich im Uebrigen wie neutraler phosphorsaurer Kalk, so ist basisch-phosphorsaurer Kalk vorhanden.

Die zweckmässigste Methode der Untersuchung der Harnsedimente besteht unstreitig in der Vereinigung der microscopischen Analyse mit der chemischen, und gewöhnlich, namentlich bei einiger Uebung in der Handhabung des Microscops und bei einiger Kenntniss der in Frage kommenden Formen reicht die microscopische hin, um die Natur eines Sedimentes zu erkennen. Bei den betreffenden Stoffen haben wir daher überall die microscopische Krystallform angegeben, und auf die trefflichen Abbildungen von *Funke* und *Robin* und *Verdeil* verwiesen. Die Uebung in der microscopischen Diagnose aber erlangt man durch keine theoretische Anleitung, sondern einzig und allein durch Anschauung, und um eine solche zu gewinnen, muss man oft und viel und unter verschiedenen Verhältnissen die Krystallformen der Harnsäure, des oxalsauren Kalks und der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia u s. w., so wie die Formen aller in Sedimenten vorkommenden Stoffe überhaupt unter dem Microscop studiren.

Wenn man aber ein Harnsediment als Ganzes der chemischen Analyse unterwerfen will, so verfährt man genau so, wie bei der *Analyse der Concretionen* und benützt zu diesem Behufe das §. 252. angegebene Schema.

§. 162.

Abgekürzte qualitative Untersuchung des Harns zu ärztlichen Zwecken.

Man constatirt die sogenannte physicalischen Charactere: Farbe,

Klarheit, Trübung, Geruch, Reaction, untersucht, falls ein Sediment vorhanden ist, dieses microscopisch, und filtrirt in letzterem Falle den Harn.

1) Einen Theil des Harns prüft man auf *Albumin*.

2) Eine zweite Probe mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali auf *Zucker*.

3) Eine dritte mit salpetrige Säure haltende Salpetersäure auf *Gallenfarbstoff*.

4) Eine vierte Probe auf *Gallensäuren*.

5) Eine fünfte Probe bei vorhandener alkalischer Reaction auf *kohlensaures Ammoniak*.

6) Eine sechste Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd auf *Chlorverbindungen*.

(Dieselben fehlen in gewissen Krankheiten, namentlich bei Pneumonien, fast gänzlich.)

7) Eine siebente Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum auf *schwefelsaure Verbindungen*.

8) Eine achte Probe durch Uebersättigen mit Ammoniak auf *Phosphate*.

Es bedarf wohl nicht der Erwähnung, dass eine derartige flüchtige Untersuchung, die am Krankenbette selbst ausgeführt werden kann, keinen anderen Werth beanspruchen kann, als den, Anhaltspuncte für eine genauere Untersuchung zu geben, und im Verlaufe eines pathologischen Processes das Auftreten und Verschwinden gewisser abnormer Harnbestandtheile, sowie das Verschwinden gewisser normaler zu constatiren.

Aus dem Volumen der entstehenden Niederschläge einen Schluss auf Vermehrung oder Verminderung einzelner Harnbestandtheile ziehen zu wollen, wie man diess vorgeschlagen hat, erscheint im höchsten Grade unsicher und kann zu den gröbsten Täuschungen Veranlassung geben.

§. 163.

Quantitative Analyse des Harns.

Die quantitative Analyse des Harns, so wie sie zu physiologischen und semiotischen Zwecken ausgeführt zu werden pflegt, beschränkt sich auf die Bestimmung der wichtigeren Bestandtheile: des Wassers, der festen Stoffe, der Harnsäure, des Harnstoffs und der feuerbeständigen Salze. Der Verlust wird als Extractivstoffe und flüchtige Salze in Rechnung gebracht. An eine Gewichtsbestimmung der Hippursäure, des Kreatins und Kreatinins ist wegen der geringen Menge dieser Stoffe in den gewöhnlichen Fällen nicht zu denken.

Die Methoden beruhen theils auf Gewichtsbestimmungen, theils auf dem Principe der Massanalyse. Letztere verdienen, insoferne sie genaue Resultate geben, unbedingt den Vorzug vor ersteren, da sie in viel kürzerer Zeit ausführbar sind, und auch von minder

Geübten bald sicher in Anwendung gezogen werden können, Umstände, die für die Zwecke der Harnanalysen: ärztliche oder physiologische, von höchster Bedeutung erscheinen.

Die Zusammensetzung des innerhalb 24 Stunden zu verschiedenen Stunden gelassenen Harns ist erfahrungsgemäss eine sehr wechselnde, da auf selbe Nahrung und besonders Quantität und Qualität des genossenen Getränks den entschiedensten Einfluss ausüben.

Will man daher durch die Analyse des Harns einen Anhaltspunct für die Energie des Stoffwechsels innerhalb einer gewissen Zeit erhalten, so muss man dazu den in 24 Stunden, oder überhaupt einer bestimmten Zeit gelassenen und gemischten Harn verwenden und die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile nicht allein auf 1000, sondern auch auf die Gesammtmenge des in 24 Stunden, oder einer bestimmten Zeit excernirten Harns berechnen.

§. 164.
Ausführung der Analyse.

In einem entsprechend grossen und reinen Glasgefässe wird der in 24 Stunden, oder innerhalb einer bestimmten Zeit gelassene Harn genau abgewogen und sein Gesammtgewicht notirt. Hat man dann mit selbem die qualitative Untersuchung und die Bestimmung des specifischen Gewichtes vorgenommen und, im Falle er ein Sediment bildete, dieses auf einem *gewogenen* Filter gesammelt, getrocknet (bei 100°) und gewogen, so wird der filtrirte Harn in folgender Weise zu den Gewichtsbestimmungen seiner einzelnen Bestandtheile benützt:

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen feuerbeständigen Salze.*

Man hat dazu an Apparaten nichts nöthig, als eine Porzellanschale und ein Porzellanglühschälchen.

Eine gewogene Menge Harn, etwa 12—15 Grms., wird in einer tarirten Porzellanschale im Wasser- oder Sandbad bis zur Trockne abgedampft, dann in ein Luftbad gebracht, und dort so lange bei 110° getrocknet, als der Rückstand noch an Gewicht abnimmt.

Wegen seiner äusserst hygroscopischen Beschaffenheit muss das Wägen sehr rasch vorgenommen werden, und vor demselben lasse man die Schale sammt Rückstand nicht etwa an der Luft abkühlen, sondern bringe sie sogleich über Schwefelsäure, und trage sie von da in einem Chlorcalciumapparat zur Wage. Das Gewicht des Rückstandes entspricht den festen Stoffen des Harns und wird als solche in Rechnung gebracht. Wird es vom ursprünglichen Gewicht des Harns abgezogen, so ergibt sich aus der Differenz die Menge des *Wassers.*

Ist man im Besitze einer grösseren Luftpumpe mit Recipien-

ten, so bringe man den Harnrückstand im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure zur Trockne; letzteres Verfahren verdient, wo es Anwendung finden kann, unbedingt den Vorzug, da der Harnrückstand Wasser ungemein hartnäckig zurückhält und begierig selbes an der Luft anzieht.

Zur Bestimmung der feuerbeständigen Salze wird der Harnrückstand in ein tarirtes Porzellanglühschälchen gebracht und über der *Berzelius*'schen Weingeistlampe verbrannt. Die Verbrennung der Kohle muss man bei möglichst mässiger Hitze zu bewirken suchen, da sonst die Asche schmilzt, Kohlentheilchen einhüllt, nicht mehr weiss gebrannt werden kann, und sich überdiess einzelne Aschenbestandtheile zum Theil verflüchtigen können. Ist alle Kohle verbrannt, so lässt man abkühlen und wägt. Das Gewicht minus jenem des Schälchens ist = dem der feuerbeständigen Salze.

Will man die Gewichtsbestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile ausführen, so wird eine etwas grössere gewogene Menge Harn, etwa 30—40 Grm. abgedampft, und dann genau so verfahren, wie bei der quantitativen Analyse der Aschenbestandtheile des Serums nach *C. Schmidt.* §. 147. A. 4.

2. *Bestimmung der Harnsäure.*

A. Durch Fällung mit Salzsäure.

150—200 Grms. Harn werden in einem Cylinderglase genau gewogen und mit Salzsäure (auf die Unze Harn etwa eine Drachme Salzsäure) versetzt, gut umgeschüttelt und 36—48 Stunden mit einer Glasplatte bedeckt der Ruhe überlassen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedene Harnsäure bringt man in der Weise auf ein bei 100° im Luftbade getrocknetes und gewogenes Filter, dass man zuerst die an der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Kryställchen auf das Filter spült, den gewöhnlich klaren übrigen Harn abgiesst, durch Reiben mit einem Glasstabe, der an seinem einen Ende mit Cautschuk überzogen ist, die Kryställchen von den Wänden des Cylinders vollständig losmacht, und endlich den ganzen Niederschlag sorgfältig mit kleinen Mengen Wassers in das Filter spült. Auf letzterem wird er so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr Lakmuspapier röthet, dann bei 100° vollständig getrocknet und gewogen. Zieht man vom Gesammtgewicht das bekannte des Filters ab, so erhält man die Menge der Harnsäure.

B. Bestimmung der Harnsäure aus dem durch Alcohol erschöpften Harnrückstand.

Eine Parthie Harn, 15—20 Grms., wird in eine Porzellanschale eingewogen und auf dem Wasser- oder Sandbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdunstet. Dieser Rückstand wird nun mit kleinen Parthien starken Weingeists von 0,83 so lange extrahirt, als der Alcohol noch etwas aufnimmt. Der alcoholische Auszug wird filtrirt und zur Bestimmung des Harnstoffs (siehe wei-

ter unten) verwendet, das in Alcohol Unlösliche dagegen mit verdünnter Salzsäure behandelt. Was ungelöst bleibt, ist Harnsäure mit etwas Schleim, wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Salzsäure und dann Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Filters erhält man das Gewicht der Harnsäure für die in Arbeit genommene Menge Harn.

3. *Bestimmung des Harnstoffs.*

a. Als salpetersaurer Harnstoff.

Man verwendet zu dieser Bestimmung jenen alcoholischen Auszug des Harns, den man erhalten hat, indem man den Harnrückstand einer gewogenen Menge Harns zum Behuf der Bestimmung der Harnsäure vorher mit Alcohol erschöpfte. Hat man die Harnsäure aus dem ursprünglichen Harn durch Salzsäure gefällt, so verwendet man dazu eine eigene Parthie Harn, etwa 10 — 15 Grms., die man genau wägt, zur Syrupsconsistenz verdunstet und mit Alcohol vollständig erschöpft.

Der alcoholische Auszug wird bis auf ein kleines Volumen concentrirt, und vollkommen erkaltet mit dem 1½—2fachen Volumen reiner, namentlich von salpetriger Säure freier, mässig starker Salpetersäure vermischt, und eine Zeit lang das Gemische in Eis oder Schnee, oder auch wohl eine künstliche Kältemischung gestellt. Nach 3—4 Stunden, je nach Umständen auch nach längerer Zeit sammelt man den ausgeschiedenen *salpetersauren Harnstoff* auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, süsst mit kalter Salpetersäure ein paar Mal aus, presst zwischen Fliesspapier und Backsteinen gut aus, und trocknet bei einer Temperatur, die 100—105° nicht übersteigen darf. Das Gewicht des Filters vom Gesammtgewicht abgezogen ergibt die Menge des salpetersauren Harnstoffs auf die verwendete Parthie Harn. Aus dem salpetersauren Harnstoff wird der *reine* Harnstoff berechnet und als solcher in Rechnung gebracht. 100 Th. salpetersauren Harnstoffs enthalten 48,78 pCt. *reinen* Harnstoff.

Durch diese Methode erhält man den salpetersauren Harnstoff immer bräunlich-gelb gefärbt durch anhängende Farb- und Extractivstoffe, und ausserdem wohl auch noch mit fremden Salzen gemengt. Man hat daher vorgeschlagen, den getrockneten salpetersauren Harnstoff in Wasser aufzulösen, durch Salpetersäure zu fällen, zu sammeln und zu trocknen. Es fragt sich aber, ob der dadurch erreichte Vortheil: die Reinigung des salpetersauren Harnstoffs nicht mehr wie aufgewogen wird durch den dabei unvermeidlichen Verlust, denn wenn gleich der salpetersaure Harnstoff in salpetersäurehaltigem Wasser und in Salpetersäure schwer löslich ist, so bleiben geringe Mengen davon doch immer aufgelöst, und um so mehr je wässriger die Salpetersäure ist. Zu dem mit

der ersten Ausfällung schon nothwendig verbundenen Verluste kömmt daher noch ein zweiter jedenfalls nicht geringerer.

Diese Methode ist zwar bequem in der Ausführung, steht den nachfolgenden aber an Genauigkeit bei Weitem nach.

b. Bestimmung des Harnstoffs durch Zersetzung mit Schwefelsäure. Methode von *Ragsky* und *Heintz*.

Diese Methode gründet sich darauf, dass der Harnstoff beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Aufnahme von 2 Aequ. Wasser gerade auf in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt (vgl. §. 53.); die Kohlensäure entweicht, und das Ammoniak verbindet sich mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniak, aus welchem das Ammoniak als *Platinsalmiak* abgeschieden und aus dessen Gewicht (oder aus dem Gewicht des beim Glühen zurückbleibenden metallischen Platins) die Menge des Ammoniaks und also auch die des zersetzten Harnstoffs berechnet werden kann.

Man füllt ein Glas, das etwa 25 Grm. Wasser fasst, mit Harn, bestreicht den Rand desselben mit Talg, um das Herablaufen der Flüssigkeit beim Ausgiessen zu verhindern, und bestimmt sein Gewicht. Man giesst darauf 6—8 Grm. des Harns in ein Becherglas, wägt das erste Glas von Neuem, giesst den Inhalt in ein zweites Becherglas und wägt wieder. Man erfährt auf diese Weise genau das Gewicht der beiden Mengen Harns. Die kleinere Menge wird zur Abscheidung der Harnsäure mit etwas Salzsäure vermischt, 36 Stunden lang der Ruhe überlassen, in ein Glaskölbchen filtrirt, mit etwa $^1/_2$ Vol. Schwefelsäure vermischt und über der einfachen Weingeistlampe abgedampft, bis die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff beginnt, was durch die anfangende Kohlensäure-Entwicklung, ein kleinblasiges Aufbrausen, erkannt wird. Hat dasselbe aufgehört, ist somit die Zersetzung des Harnstoffs vollendet, so wird die schwarze Masse mit Wasser verdünnt, filtrirt, und das Filter noch mit der nöthigen Menge Wassers nachgewaschen. Man erhält so eine helle, weingelbe Flüssigkeit, die in einer kleinen Porzellanschale im Wasserbad so lange abgedampft wird, bis fast alles Wasser verdunstet ist. Man setzt darauf etwa 20 Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Menge Platinchlorid und eine Mischung von 1 Th. Aether und 4 Th. Alcohol hinzu und mischt Alles gut durcheinander. Ist die Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, farblos oder nur schwach gelb gefärbt, so fehlt es an Platinchlorid und es muss davon noch so viel zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint. Nach 8—10 Stunden wird der Niederschlag auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit ätherhaltigem Alcohol vollständig ausgewaschen, bei 110° im Luftbade vollständig getrocknet und gewogen. Besser aber ist es, den Niederschlag sammt dem Filter zu glühen und dadurch in metallisches Platin zu verwandeln. Der Inhalt dieses Tiegels wird wiederholt mit kochender verdünnter Salzsäure

ausgezogen, bis das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt, darauf das Filter, dessen Aschengehalt bekannt sein muss, sammt dem rückständigen, nun reinen Platin verbrannt, geglüht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche erhält man auf diese Weise die Menge des Platins, welche der Menge des Kali's, Ammoniaks und Harnstoffs im Harn entspricht.

Die zweite grössere Quantität des Harns wird sogleich mit Platinchlorid und dem vierfachen Volumen absoluten Alcohols und Aethers vermischt, der entstandene Niederschlag nach 24—36 Stunden abfiltrirt, getrocknet, geglüht, wie vorhin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und gewogen. Das Gewicht des Platins entspricht dem Kali- und Ammoniakgehalt des Harns. Die Differenz der auf 1000 Th. Harn berechneten, nach den beiden Versuchen gefundenen Platinmengen gibt diejenige Menge Platin an, die der in 1000 Th. Harn enthaltenen Quantität Harnstoff entspricht, und da für 1 Aequ. Harnstoff 2 Aequ. Platin erhalten werden, so entsprechen 100 Th. Platin 30,44 Th. reinem Harnstoff.

Ein Theil Platinsalmiak entspricht 0,134498 Harnstoff.

c. Bestimmung des Harnstoffs nach *Bunsen*.

Die nachstehende sehr genaue Methode der Harnstoffbestimmung gründet sich auf die Eigenschaft des Harnstoffs, in wässriger Lösung beim Erhitzen über 100° in kohlensaures Ammoniak verwandelt zu werden. Die entwickelte Kohlensäure wird an Baryt gebunden und aus dem Gewicht des kohlensauren Baryts jenes der Kohlensäure berechnet. Hippursäure, Benzoësäure, Harnzucker, Albumin und Extractivstoffe üben auf diese Methode keinen störenden Einfluss.

Man wägt in einer Digerirflasche etwa 30—40 Grm. Harn ab, giesst 8—10 Grm. einer möglichst concentrirten Chlorbaryumlösung, die mit etwas Ammoniak vermischt ist, hinzu, verkorkt die Flasche, schüttelt, filtrirt, nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hat, durch ein gewogenes, nicht benetztes Filter und lässt durch einen langhalsigen, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glastrichter 25—30 Grm. davon in eine starke, unten zugeschmolzene gewogene Glasröhre fliessen, welche gegen 3 Grm. festes, chemisch-reines Chlorbaryum enthält und deren Wände oberhalb des Niveau's der eingefüllten Flüssigkeit man sorgfältig vor Benetzung bewahrt. Die Röhre wird dann von Neuem gewogen und dadurch das Gewicht der zum Versuche dienenden Flüssigkeit erfahren, darauf 1—1½ Zoll oberhalb der Flüssigkeit vor einer Glasbläserlampe zugeschmolzen und in einem Oelbade 3—4 Stunden lang auf 220—240° erhitzt. Nach dem Erkalten schneidet man die Glasröhre durch einen Feilschnitt ein, und sprengt sie vermittelst der Sprengkohle ab, bringt die ausgeschiedenen Krystalle von kohlensaurem Baryt auf ein Filter, wäscht sie mit kohlensäurefreiem Wasser und bestimmt ihr Gewicht. Der auf

20*

einem gewogenen Filter gesammelte Barytniederschlag, welcher beim Vermischen des Harns mit der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung entstanden war, wird ebenfalls vollständig mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Bezeichnet man die ganze angewandte Harnmenge mit A, das Gewicht der angewandten Chlorbaryumlösung mit B und den ausgeschiedenen Niederschlag mit b, so beträgt das Gesammtgewicht der Flüssigkeit, von welcher man etwa 25—30 Grm. zum Versuch anwandte: A + B — b, d. h. das Gewicht des Harns plus dem der Chlorbaryumlösung minus dem Gewicht des Niederschlags. Das Gewicht des kohlensauren Baryts, welchen die ganze Harnmenge gegeben haben würde (x), erfährt man demnach durch folgende Gleichung, in der C das Gewicht der zum Versuch angewandten Flüssigkeit, c den dabei erhaltenen kohlensauren Baryt bedeutet:

$$C : c = (A + B - b) : x$$

1 Theil kohlensaurer Baryt entspricht 0,4041 Harnstoff.

d. Bestimmung des Harnstoffs nach *Millon*.

Diese Methode gründet sich auf die Zerlegbarkeit des Harnstoffs durch salpetrige Säure in Stickstoff und Kohlensäure und auf die Eigenschaft des salpetrigsauren Quecksilberoxyduls, in schwacher, oder concentrirter Salpetersäure ohne Zersetzung löslich zu sein; das salpetrigsaure Gas bleibt, ohne sich zu entwickeln, in der Flüssigkeit; sowie aber Harnstoff zugegen ist, so wird dieser zersetzt und in Kohlensäure, Stickgas und Wasser zerlegt.

Ein Aequ. Harnstoff zerfällt durch die Einwirkung von 2 Aequ. salpetriger Säure in 2 Aequ. Kohlensäure, 4 Aequ. Stickgas und 6 Aequ. Wasser ($C_2 H_4 N_2 O_2 + 2 (NO_3, HO) = 2 CO_2 + 4 N + 6 HO$). Vgl. §. 53.

Nach dieser Methode wird die Menge des in einer gewogenen Menge Harns vorhandenen Harnstoffs aus der Menge der Kohlensäure (*Millon*), oder aus der Menge der Kohlensäure und des Stickstoffs (*Neubauer*), welche der Harn bei der Behandlung mit salpetrigsaurem Quecksilberoxydul liefert, berechnet.

Man bereitet sich vor Allem eine Lösung von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul. Eine zur Bestimmung des Harnstoffs geeignete erhält man, indem man 125 Grm. metallisches Quecksilber in 168 Grm. Salpetersäure von 1,405 spec. Gew. (Hydrat mit 4,5 Aequ. Wasser) zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann zur Vollendung der Lösung unter Anwendung gelinder Wärme auflöst. Diese Lösung verdünnt man noch mit 1 Vol. Wasser.

Von dieser Lösung reichen 10—12 C. C. zur Zersetzung von 8 C. C. Harn hin.

Der Apparat, dessen man sich zur Zersetzung des Harnstoffs bedient, ist derselbe, der von *Fresenius* zur Bestimmung der Kohlensäure in Verbindungen, deren Basen mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden, — angegeben wurde.

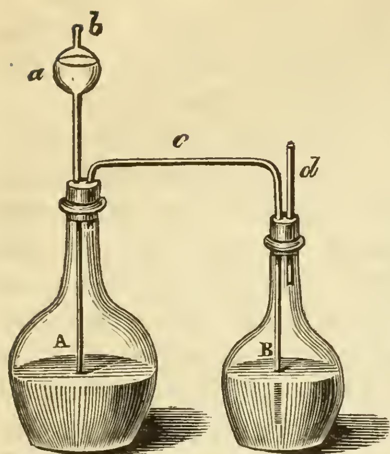


Fig. 28.

Dieser Apparat, der in Fig. 28 dargestellt ist, besteht aus zwei Kölbchen, A. und B., von denen B. um 1/3 kleiner sein kann, und deren Grösse man nach der Tragkraft der zu Gebote stehenden Wage einrichtet. Beide Kölbchen sind durch die Schenkelröhre c., welche in A. gerade eben bis unter den Kork, in B. aber bis beinahe auf den Boden reicht, verbunden. Das Glasröhrchen d., welches in den Kork des Kölbchens B. luftdicht eingefügt ist, dient dazu, den entweichenden Gasen den Ausweg zu gestatten. In den Kork des Kölbchens A. wird die Röhre a. eingefügt, welche an ihrem oberen Ende eine eingelöthete Glaskugel enthält, und an ihrem unteren Ende zu einer feinen offenen Spitze ausgezogen ist.

Zur Bestimmung des Harnstoffs nach dieser Methode verwendet man entweder, vorausgesetzt, dass er kein Albumin enthält, den ursprünglichen Harn, wo aber durch die Gegenwart der Harnsäure eine übrigens sehr unbedeutende Fehlerquelle gegeben ist, oder man verdunstet eine gewogene Menge Harns im Wasserbade, extrahirt den Rückstand vollständig, verjagt den Weingeist durch Verdampfen, nimmt mit Wasser auf, und verwendet diese Lösung zur Harnstoffbestimmung. Im Falle man die Harnsäure durch Extraction des Harnrückstandes mit Alcohol z. B. bestimmte, kann man den auf diese Weise erhaltenen alcoholischen Auszug verwenden.

Wendet man den ursprünglichen Harn zur Bestimmung an, so ist das Verfahren folgendes:

Man wägt in das Kölbchen A. 6—8 Grm. Harn, oder misst auch wohl direct aus einer Tropfröhre 6—8 C. C. des Harns in das Kölbchen, füllt die Lösung des salpetrigsauren Quecksilberoxyds durch Einsaugen in die Kugel der Röhre a., die bereits durch den Kork gesteckt sein muss, und wenn sie mittelst des Korks eingefügt ist, nicht in den Harn im Kölbchen eintauchen darf, und verschliesst sogleich die obere Oeffnung der Röhre a. mittelst des Wachspfröpfchens b. luftdicht, wodurch das Herausfliessen der Quecksilberlösung aus der feinen unteren Oeffnung verhindert wird. Das Kölbchen B. füllt man etwa zur Hälfte mit reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt nun dieses Kölbchen luftdicht an.

Ist der ganze Apparat so zusammengestellt, so wägt man ihn auf einer feinziehenden Wage genau, und dreht sodann die Röhre a. so tief ins Kölbchen A., dass ihre untere Mündung bis nahe auf den Boden unter das Niveau der Flüssigkeit reicht; man lüf-

tet nun das Wachspfröpfchen, wodurch die Quecksilberlösung zum Harn fliesst. Die Gasentwicklung beginnt sogleich, und geht in den meisten Fällen sehr regelmässig vor sich. Zuletzt erwärmt man das Kölbchen A. am Besten durch heisses Wasser gelinde, um die noch aufgelösten Gase zu entfernen, und die letzten Spuren von Harnstoff sicher zu zersetzen. Hat alle Gasentwicklung aufgehört, so steckt man auf d. einen durchbohrten Kork und saugt atmosphärische Luft durch den Apparat. Hierauf trocknet man das Kölbchen A., wenn man es in heisses Wasser gebracht hat, *sorgfältig* ab, lässt den Apparat vollständig erkalten und bringt ihn wieder auf die Wage. Der Gewichtsverlust, den er erlitten hat, entspricht den entwichenen Gasen: Kohlensäure + Stickstoff.

1 Aequ. Harnstoff = 60 entspricht	2 Aequ.	Kohlensäure	= 44
	4 „	Stickstoff	= 56
			100

Sonach multiplicirt man den durch den Versuch gefundenen Gewichtsverlust des Apparates mit 60 und dividirt das Product durch 100. Der Quotient ist die gesuchte Menge Harnstoff *).

Verwendet man zur Bestimmung einen alcoholischen Auszug einer gewogenen Menge Harns, so filtrirt man den Auszug gleich in das Kölbchen A., wäscht natürlich den Rückstand auf dem Filter vollständig aus, verjagt den Weingeist im Wasserbade, übergiesst den Rückstand im Kölbchen mit 6—8 C. C. Wasser, und verfährt wie oben.

Führt man die Methode in der ursprünglich von *Millon* angegebenen Weise aus, so fügt man an die Stelle des Röhrchens d. eine rechtwinklich gebogene Röhre an, an die mittelst Cautchouk ein genau gewogener mit concentrirter Kalilauge gefüllter *Liebigscher* Kugelapparat gefügt ist. Man verfährt wie oben, und bestimmt nach beendigter Gasentwicklung die *Gewichtszunahme* des Kugelapparates. Dieselbe entspricht der absorbirten Kohlensäure, und gibt mit 1,371 multiplicirt die Menge des Harnstoffs.

Diese Methode wäre, falls sie genaue Besultate gäbe, wegen ihrer Einfachheit sehr zu empfehlen, allein die bisher erlangten Resultate sind nicht der Art, dass sie ihre Anwendung gegenüber den trefflichen Methoden von *Ragsky-Heintz* und *Bunsen*, sowie der neben folgenden Methode von *Liebig* rechtfertigen könnten.

---

*) Die in der Abhandlung von *C. Neubauer* gegebene Berechnung ist falsch. Abgesehen davon, dass er das Aequ. des Harnstoffs nach den alten Atomzahlen des Kohlenstoffs und Stickstoffs berechnet, lässt er durch die Zersetzung nur 4 einfache Atome N entstehen, während doch 4 Doppelatome, d. h. 4 Aequ. frei werden. Ich bemerke diess, weil voraussichtlich nach dieser Berechnung gewonnene Resultate in die Welt geschickt werden, und weil trotz einer gänzlich falschen Prämisse in den Controleversuchen Neubauers scharf stimmende Resultate erhalten wurden! Legt man die richtige Berechnung zu Grunde, so fallen alle von *Neubauer* erhaltenen Resultate zu niedrig aus.

Wenn ich sie demungeachtet mittheilte, so geschah es theils der Vollständigkeit halber, theils um durch die genaue Beschreibung des Verfahrens Anhaltspuncte für etwaige weitere Controluntersuchungen und Verbesserungen zu geben.

c) Bestimmung des Harnstoffs durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Methode von *Liebig.*

Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Harnstoffs, in seiner Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt zu werden. Vgl. §. 53.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt, und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so erhält man einen flockigen *weissen* Niederschlag. Fährt man mit dem Zusatz von dem Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punct ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung, oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine *gelbe* Färbung von Quecksilberoxydhydrat, oder basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunct abfiltrirt, enthält die Flüssigkeit keine bestimmbare Menge von Harnstoff mehr.

Der Niederschlag erhält ein Aequ. Harnstoff auf 4 Aequ. Quecksilberoxyd. Um daher allen Harnstoff aus einer Flüssigkeit auszufällen, müssen auf 1 Aequ. desselben in der Quecksilberlösung 4 Aequ. Quecksilberoxyd enthalten sein, oder mit anderen Worten: man erhält nicht eher eine Fällung von gelbem Oxyd durch Zusatz von kohlensaurem Natron zu dieser Mischung, bis man ein Volum der salpetersauren Quecksilberlösung zugesetzt hat, worin auf 10 Th. Harnstoff in der Harnstofflösung 77 Th. Quecksilberoxyd sich befinden.

Um zu erkennen, ob man die richtige zur Hervorbringung der Verbindung des Harnstoffs mit 4 Aequ. Quecksilberoxyd nöthige Menge des Quecksilbersalzes zugesetzt hat, ist nach dem Zusatz desselben zur harnstoffhaltigen Flüssigkeit, die Neutralisation mit kohlensaurem Natron nothwendig. Wenn die Mischung, z. B. ein Tropfen derselben, auf einem Uhrglas mit einem Tropfen kohlensaurer Natronlösung vermischt, weiss bleibt, so kann man sicher voraussetzen, dass sich noch freier Harnstoff in der Flüssigkeit befindet; erst dann, wenn sich beim Zusammenfliessen der beiden Tropfen an der Oberfläche derselben eine gelbliche Haut zeigt, ist die Gränze erreicht, oder richtiger, ein wenig überschritten. — *Es ist hiernach einleuchtend, dass wenn man den Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung kennt, man auch aus der zur Fällung des Harnstoffs in der angegebenen Weise verbrauchten Menge dieser Lösung die Quantität des in einer harnstoffhaltigen Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs ermitteln kann.* Oder wenn man zur Fällung einer *bekannten* Menge Harnstoffs, sagen wir zu 100 Milligr. ein gewisses Volum

der Quecksilberlösung nöthig hatte, so wird in harnstoffhaltigen Flüssigkeiten von unbekanntem Gehalt ein gleiches Volum derselben die nämliche Menge Harnstoff anzeigen.

Aus dem Volum dieser zur Fällung verbrauchten Quecksilberlösung lässt sich alsdann die vorhandene Menge Harnstoff berechnen; der Verbrauch des halben Volumens zeigt halb so viel, die doppelte Menge doppelt so viel Harnstoff in der Flüssigkeit an.

Es kommt nun zunächst auf die Darstellung und *Titrirung* der Quecksilberlösung an.

Man bedient sich zur Harnstoffbestimmung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, *von welcher* 1 *C. C. genau* 10 *Milligr. Harnstoff in der Lösung anzeigt.*

Diese Quecksilberlösung muss eine Quantität Quecksilberoxyd enthalten, welche hinreicht, um mit 100 Milligr. Harnstoff die salpetersaure Verbindung mit 4 Aequ. Quecksilberoxyd zu bilden, sodann einen kleinen Ueberschuss von Quecksilberoxyd, welcher dazu dient, um die Fällung des Harnstoffs anzuzeigen, und zwar so, dass bei der Hinzufügung des letzten Tropfens der erforderlichen Quecksilberlösung zu der Harnstofflösung, wenn einige Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natron versetzt werden, eine deutliche *gelbe* Farbe wahrnehmbar ist. Auf 100 Milligr. Harnstoff, welche nach der Rechnung 720 Milligr Quecksilberoxyd (in der Form von salpetersaurem Salz) bedürfen, müssen 10 C. C. der Quecksilberlösung 772 Milligr. Quecksilberoxyd enthalten, um auch in verdünnten Flüssigkeiten eine deutliche Reaction auf Quecksilberoxyd hervorzubringen. Jeder C. C. der Flüssigkeit muss also einen Ueberschuss von 5,2 Milligr. Quecksilberoxyd enthalten.

Darstellung der titrirten Quecksilberlösung.

Man wägt 100 Grm. *reines* metallisches Quecksilber genau ab, löst dieselben in einem Becherglase in reiner Salpetersäure unter öfterem Zusatze von Salpetersäure in der Wärme auf, bis man keine Spur mehr von salpetrigsauren Dämpfen entweichen sieht, dampft in demselben Gefässe im Wasserbade bis zur Syrupdicke ein, und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Volum der Flüssigkeit 1400 C.C. beträgt. In 100 C. C. der verdünnten Flüssigkeit befinden sich dann genau 7,140 Grm. Quecksilber.

Zweckmässiger ist es, anfänglich etwas weniger, als die berechnete Menge Wasser zuzusetzen, also nicht auf 1400 C. C. Gesammtvolum, sondern um ein Geringes weniger zu verdünnen, die Lösung mit einer *bekannten Menge* Harnstoff zu titriren, und dann erst auf das nöthige Volum zu bringen.

Zu diesem Behufe löst man 4 Grm. *genau* gewogenen vollkommen trockenen reinen Harnstoff in wenig Wasser auf, und verdünnt die Lösung in einem Messgefässe mit so viel Wasser, dass das Volum genau 200 C. C. beträgt. 10 C. C. dieser Lösung enthalten genau 200 Milligr. Harnstoff. Man misst sich hierauf mit einer

Pipette, die bis zu einer Marke im Halse genau 10 C. C. Flüssigkeit fasst (den letzten Tropfen nicht abgeblasen) S. Fig. 16. 10 C. C. der Harnstofflösung in ein kleines Becherglas, bringt die annähernd verdünnte Quecksilberlösung in ein Tropfglas S. Fig. 14. und setzt nun zu der in dem Becherglase befindlichen Harnstofflösung von der Quecksilberlösung so lange zu als man noch eine Verdickung des Niederschlags beobachtet; sodann setzt man sehr vorsichtig zu und prüft herausgenommene Proben der Mischung auf einem Uhrglase wiederholt mit kohlensaurer Natronlösung, bis eine deutlich gelbe Färbung eintritt.

Wenn die Quecksilberlösung richtig in der Art titrirt sein soll, dass 1 C. C. derselben 10 Milligr. Harnstoff anzeigt, so müssen um 200 Milligr. Harnstoff anzuzeigen, von der Quecksilberlösung 20 C. C. verbraucht werden. Gesetzt nun, man hätte von der annähernd verdünnten Quecksilberlösung bis zur Entstehung der gelben Färbung, also bis zur vollständigen Ausfällung der in der Lösung enthaltenen 200 Milligr. Harnstoff 19,25 C. C. der Quecksilberlösung verbraucht, so muss man, um das richtige Verhältniss herzustellen, auf 19,25 C. C. der Quecksilberlösung, 0,75 C. C. Wasser (19,25 + 0,75 = 20,00) hinzusetzen, oder was dasselbe ist, auf 192,5 C. C. Quecksilberlösung 7,5 C. C. Wasser. — Hätte man zur Hervorbringung der gelben Färbung 14,8 C. C. Quecksilberlösung verbraucht, so müsste man auf 148 C. C. Quecksilberlösung 52 C. C. Wasser zusetzen. — Hat man so die richtige Verdünnung bewerkstelligt, so macht man eine neue und letzte Probe. Wenn nach dem Zusatz von 20 C. C. der Quecksilberlösung zu 10 C. C. der eben beschriebenen Harnstofflösung die Erscheinung der gelben Farbe deutlich ist, so kann die Quecksilberlösung zur Harnstoffbestimmung im Harn gebraucht werden.

Wenn chemisch reines Quecksilber nicht zur Disposition steht, so muss man zur Darstellung der titrirten Quecksilberlösung einen andern Weg einschlagen. Man muss sich durch Auflösen von käuflichem überschüssigem Quecksilber mit mässig verdünnter Salpetersäure eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul verschaffen. Die Krystalle werden von der Mutterlauge, worin sich die verunreinigenden fremden Metalle befinden, getrennt, mit etwas verdünnter Salpetertäure, dann mit Wasser abgewaschen, sodann in Salpetersäure gelöst und so lange erhitzt, bis man keine salpetrige Säure mehr entweichen sieht, und ein Tropfen davon durch Kochsalz nicht mehr gefällt wird. Man dampft im Wasserbade zur Syrupsconsistenz ab, und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. In dieser concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd muss nun der Gehalt an Quecksilberoxyd ausgemittelt, und durch Zusatz von Wasser derselbe auf die angegebene Stärke verdünnt werden. Diess geschieht entweder nach einer eigenen von *Liebig* *)

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85. S. 307. ff.

angegebenen Titrirmethode, oder man verdünnt ein bekanntes Volumen der concentrirten Lösung mit der zehnfachen Menge Wassers, nimmt davon 10 C. C. und bestimmt das darin enthaltene Quecksilberoxyd durch Fällung mit Aetzkali, oder in der Form von Schwefelquecksilber. Vor der Anwendung muss nun diese Lösung ebenfalls in der oben angegebenen Weise mittelst der Harnstofflösung, welche in 10 C. C. 200 Milligr. Harnstoff enthält, titrirt werden.

Bei der Bereitung der titrirten Lösungen muss man mit der grössten Genauigkeit verfahren, *da sie die Stelle einer Wage vertreten, mit der man, wenn sie einen Fehler hat, um so ungenauere Wägungen macht, je kleiner die Gewichtsunterschiede sind, die man bestimmen will.*

Es ist deshalb nicht anzurathen, an die Bereitung der titrirten Lösungen zu gehen, wenn man nicht einige Gewandtheit in chemischen Arbeiten besitzt, ist diess nicht der Fall, so lasse man sich diese Lösungen entweder von Chemikern bereiten, oder beziehe dieselben von ihre Richtigkeit garantirenden Firmen, in welch letzterem Falle man freilich sie vor ihrer Anwendung prüfen muss.

Für alle Fälle ist es zweckmässig, sich grössere Mengen zu bereiten, oder vorräthig zu halten.

Weiter unten werden wir Bezugsquellen und Preise der titrirten Flüssigkeiten für die Bestimmung einiger Harnbestandtheile angeben.

Verfahren bei der Harnstoffbestimmung.

Erfordernisse.

1) Eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, von der 1 C. C. 10 Milligr. Harnstoff anzeigt.
2) Eine Mischung von 1 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt und 2 Vol. kalt gesättigten Barytwasser.
3) Eine Lösung von kohlensaurem Natron (nicht zu verdünnt).
4) Einige grosse Uhrgläser.
5) Der in §. 7. beschriebene Titrirapparat.

Ist man im Besitze der richtig titrirten Lösung, so hat die Bestimmung des Harnstoffs keine Schwierigkeiten mehr, und man kann im Laufe einer Stunde zahlreiche derartige Bestimmungen ausführen.

Zur Bestimmung des Harnstoffs ist es nöthig, die in demselben enthaltene Phosphorsäure vorher auszufällen. Diess geschieht mittelst einer Mischung von 1 *Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt mit* 2 *Volum kalt gesättigtem Barytwasser.*

Man misst sich ein beliebiges Volumen Harn in einer Messröhre genau ab, giesst dasselbe in ein Becherglas, misst sich in derselben Messröhre das doppelte Volumen der Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt ab, und giesst dieses doppelte Volumen zum Harn im Becherglase.

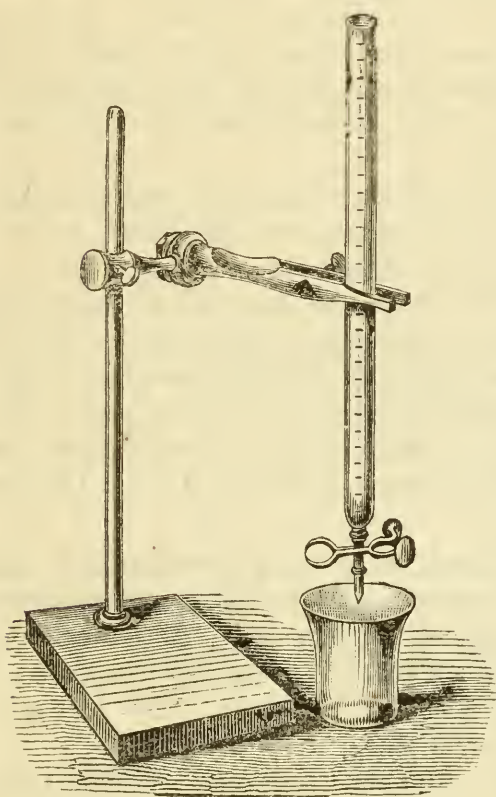
Es entsteht ein flockiger Niederschlag, den man abfiltrirt.

Von der durchlaufenden *alkalischen* Flüssigkeit misst man sich nun mit einer Pipette, die bis zu einem Theilstriche im Halse genau 15 C. C. fasst (den letzten anhängenden Tropfen nicht abgeblasen) 15 C. C. ab, und lässt den Inhalt der Pipette in ein kleines Becherglas fliessen.

Er entspricht, da 1 Vol. Harn darin mit 2 Vol. der Barytlösung gemischt sind: 10 C. C. Harn.

Man spannt sich hierauf eine *Mohr'sche*, am Besten in 50 C. C. getheilte Burette *senkrecht* in einen Halter, schliesst das Cautchoukröhrchen mit der Klemme, füllt mit den in §. 7. angegebenen Vorsichtsmassregeln die Quecksilberlösung ein, bringt das Flüssigkeitsniveau genau auf den 0 Punkt, und stellt nun das Becherglas mit der Harnmischung darunter. Fig. 29. zeigt den ganzen so hergerichteten Apparat. Man lässt nun zu dieser Mischung, *ohne sie vorher zu neutralisiren*, die titrirte Lösung *unter beständigem Umrühren* zufliessen, und nimmt, wenn man keine Fällung (keine Verdickung der Flüssigkeit) mehr bemerkt, einige Tropfen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage auf ein Uhrglas, und lässt von dessem Rande aus einige Tropfen kohlensaure Natronlösung am Besten aus einer Cautchoukpipette zufliessen.

Fig. 29.



Bleibt die Mischung weiss, so setzt man zur Flüssigkeit im Becherglase wieder etwas der titrirten Lösung, nimmt dann die Probe mit kohlensaurem Natron abermals vor, und diess abwechselnd so lange, bis bei einer neuen Probe aus dem Becherglase nach dem Zufliessen von kohlensaurem Natron eine deutliche gelbe Färbung entsteht.

Man liest alsdann die Anzahl der verbrauchten C. C. der Probeflüssigkeit ab, sie geben mit 10 multiplicirt die Anzahl Milligr. Harnstoff an, die in 10 C. C. Harn enthalten waren. Hätte man z. B. 14,5 C. C. verbraucht, so enthielten 10 C. C. Harn $14{,}5 \times 10 = 145$ Milligr. = 0,145 Grm. Harnstoff, 1000 C. C. Harn 14,5 Grm. Harnstoff. Unter gewissen Umständen bedarf die erhaltene Zahl jedoch einer Correctur.

Die Probeflüssigkeit ist auf eine Harnstofflösung titrirt, welche 2 pCt. Harnstoff enthält; 15 C. C. dieser Harnstofflösung bedürfen zur

Ausfällung des Harnstoffs und zur Anzeige der vollendeten Fällung 30 C. C. Quecksilberlösung; man erhält 45 C. C. Mischung, worin sich im Ganzen 30 mal 5,2 = 156 Milligr. freies Quecksilberoxyd befinden, jeder C. C. enthält mithin 3,47 Milligr. Quecksilberoxyd. — Wenn die 15 C. C. Harnstofflösung 4 pCt. Harnstoff enthalten, und man setzt zu 15 C. C. desselben 60 C. C. Quecksilberlösung, so hat man zusammen 75 C. C. Mischung, worin sich 312 Milligr. Quecksilberoxyd befinden, in jedem C. C. 4,16 Milligr. demnach 0,69 Milligr. Quecksilberoxyd mehr, als erforderlich ist, um die ursprüngliche Färbung hervorzubringen.

Man begeht daher, wenn der Harnstoffgehalt des Harns höher ist, einen Fehler, welcher den Harnstoffgehalt kleiner erscheinen lässt, als er wirklich ist. *Um diesen Fehler zu beseitigen, müssen auf* 15 *C. C. Harn für die Anzahl der C. C. Quecksilberlösung, die man mehr als* 30 *C. C. zur Fällung gebraucht, der Mischung die halbe Zahl C. C. Wasser vor der Probe mit kohlensaurem Natron zugesetzt werden.* — Verbraucht man z. B. 20 C. C. mehr, so setzt man 10 C. C. Wasser zu.

Aus demselben Grunde muss man im entgegengesetzten Falle, wenn der Harnstoffgehalt nur 1 pCt. beträgt, um die Probe zu haben, auf 15 C. C. Harn nicht 15 C. C. Quecksilberlösung, sondern 15,3 C. C. zusetzen. Um diesen Fehler, der den Gehalt vergrössert, zu vermeiden, *muss man bei verdünntem Harn für je* 5 *C. C. Quecksilberlösung, die man weniger als* 30 *C. C. verbraucht, von der Summe der verbrauchten C. C. Quecksilberlösung* 0,1 *C. C. abziehen.* — Verbraucht man also für 15 C. C. Harn 25 C. C. Quecksilber, so ist der Gehalt 249 Milligr., ausgedrückt durch 24,9 C. C. Quecksilberlösung.

Eine andere Fehlerquelle liegt in dem Kochsalzgehalt des Harns. Salpetersaures Quecksilberoxyd und Kochsalz setzen sich nämlich in Sublimat und salpetersaures Natron um; da nun Sublimat auf den Harnstoff nicht fällend wirkt, so beginnt die Einwirkung auf den Harnstoff erst, wenn alles Kochsalz umgesetzt ist. Es fällt daher die Bestimmung etwas zu hoch aus.

Bei einem Harn, welcher 1—1½ pCt. Kochsalz enthält (nur in den seltensten Fällen dürfte ein Harn mehr enthalten) *kann man ohne Weiteres, um die richtige Zahl der Milligr. Harnstoff in* 10 *C. C. Harn zu erhalten, von der Anzahl der verbrauchten C. C. der Quecksilberlösung* 2 *C. C. abziehen.* Wenn der Kochsalzgehalt des Harns verschiedener Individuen in gewissen Gränzen wechselt, so sind die erhaltenen Unterschiede im Harnstoffgehalt dennoch richtig und vergleichbar mit einander; nur in der absoluten Quantität ist ein Fehler, welcher uncorrigirt 15—20 Milligr. auf 10 C. C. Harn ausmacht.

Wo es sich daher um die absolute Quantität des Harnstoffs handelt, muss das Chlor des Harns durch salpetersaures Silberoxyd ausgefällt werden.

Man wägt genau 11,601 Grm. geschmolzenen Silbersalpeter

löst in wenig Wasser, und verdünnt so weit, dass das Volum der Lösung 400 C. C. beträgt. 1 C. C. dieser Lösung entspricht 10 Milligr. Kochsalz. *Diese titrirte Silberlösung correspondirt mit der Quecksilberlösung, welche zur Titrirung des Kochsalzes im Harn bestimmt ist.* (S. unten.) Beide Lösungen zeigen beim Verbrauch von gleichem Volum einerlei Mengen Kochsalz an. Hat man sonach vor der Harnstoffbestimmung das Kochsalz des Harns bestimmt, so weiss man genau, wie viel man Silberlösung zusetzen muss, um alles Chlor gerade auszufällen. Angenommen man habe zu 15 C. C. des durch Barytlösung gefällten Harns (worin 10 C. C. Harn) verbraucht
17,5 C. C. Quecksilberlösung, so misst man jetzt mit der Pipette
ab . . . . . . 30 C. C. desselben Harns
und setzt . . 35 C. C. Silberlösung zu
65 C. C.
man filtrirt ohne Weiteres ab, und nimmt von der durchlaufenden Flüssigkeit stets die Hälfte der Summe der gemischten Flüssigkeit, in unserem Falle also 32,5 C. C., worin sich 10 C. C. Harn befinden. Man verfährt nun weiter zur Harnstoffbestimmang wie oben, mit Berücksichtigung der Verdünnung (Siehe. S. 316).

Diese Methode der Harnstoffbeetimmung ist sehr einfach in der Ausführung, in wenigen Minuten beendet, und gibt bei richtigen titrirten Lösungen und vorsichtigen Verfahren sehr genaue Resultate. Man hüte sich bei der Harnstoffbestimmung davor, die durch einen reichlichen Farbstoffgehalt des Harns entstehende gelbliche Färbung für die Reaction des kohlensauren Natrons zu halten, auch ist es rathsam, die Uhrgläser, welche zur Aufnahme der Probe dienen, auf einen schwarzen Grund zu stellen, und sich nach dem ersten Erscheinen gelblicher Färbung durch weiteren Zusatz einiger Tropfen Quecksilberlösung von einer zunehmenden Intensität derselben zu überzeugen.

4. *Bestimmung der Extractivstoffe und flüchtigen Salze.*

Dieselben werden indirect aus dem Verlust berechnet, indem man von der gefundenen Menge der festen Stoffe überhaupt die Gewichtssumme der Harnsäure, des Harnstoffs und der feuerbeständigen Salze abzieht, und die Differenz als Extractivstoffe und flüchtige Salze in Rechnung bringt.

5. *Bestimmung einiger anorganischer Bestandtheile des Harns durch Titrirung.*

a) Kochsalzbestimmung mittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. (*Liebig.*)

Diese Methode gründet sich darauf, dass eine Harnstofflösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd, nicht aber durch Sublimat gefällt wird. Enthält eine Harnstofflösung Kochsalz (Harn), so entsteht so lange keine bleibende Fällung durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis alles Kochsalz mit der Quecksilberlösung sich in salpetersaures Natron und Sublimat umgesetzt

hat. Vgl. §. 53. Ueber diese Gränze hinaus bringt ein einziger Tropfen der Quecksilberlösung eine bleibende weisse Trübung hervor.

Wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man einer kochsalzhaltigen Harnstofflösung von unbekanntem Gehalt an Kochsalz bis zur Entstehung des bleibenden Niederschlages zugesetzt hat, so weiss man den Chlor- oder Kochsalzgehalt dieser Lösung. 1 Aequ. Hg in der verbrauchten Lösung entspricht genau 1 Aequ. Cl.

Die zur Bestimmung des Kochsalzes im Harn bestimmten Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd sind so titrirt, dass 1 C. C. derselben 10 Milligr. Kochsalz entspricht.

Bereitung der titrirten Quecksilberoxydlösung.

Man stellt sich auf die oben S. 313. angegebene Weise eine Krystallisation von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* dar, behandelt dieses in der beschriebenen Weise mit Salpetersäure, um es in Oxyd zu verwandeln, dampft die Lösung im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ab, und verdünnt mit dem 10fachen Volumen Wasser. Scheidet sich dabei basisches Salz aus, so muss dieses abfiltrirt werden. Diese Quecksilberlösung von unbekanntem Gehalt wird folgendermassen titrirt.

Man misst mit einer Pipette 20 C. C. *gesättigte* Kochsalzlösung ab und vermischt mit 298,4 C. C. Wasser, und hat so 318,4 verdünnte Kochsalzlösung, und darin 2 × 3184 Milligr. Kochsalz = 6,368 Grm. 10 C. C. dieser Lösung enthalten sonach 200 Milligr. Kochsalz.

Hierauf löst man 4 Grm. trockenen reinen Hornstoff in wenig Wasser und verdünnt die Lösung bis zu einem Vol. von 100 C. C. 100 C. C. dieser Lösung enthalten 4 Grm. Harnstoff, sonach 1 CC. 40 Milligr.

Mit einer Pipette misst man nun 10 C. C. der verdünnten Kochsalzlösung in ein Becherglas, und setzt dieser Lösung 3 C. C. der oben beschriebenen Harnstofflösung, und 5 C. C. einer kalt gesättigten Glaubersalzlösung zu.

Da der Harn in der Regel mehr Harnstoff enthält, als man zum Behufe der Titrirung der Quecksilberlösung der Kochsalzlösung zusetzt, so wird, indem dieser Harnstoff einen Theil der freien Salpetersäure des Quecksilbersalzes in Beschlag nimmt und salpetersauren Harnstoff bildet, das Lösungsvermögen der Flüssigkeit für den Niederschlag vermindert, und dieser erscheint daher früher. Diesem Fehler beugt man vor, indem man die 5 C. C. gesättigte Glaubersalzlösung zusetzt, indem dadurch die freie Säure des Quecksilbersalzes mit dem schwefelsauren Natron zu saurem Salze sich verbindet, und dadurch der nämliche Zweck erreicht wird, wie durch einen Ueberschuss von Harnstoff.

Hierauf füllt man die zu titrirende Quecksilberlösung in die

Burette, bringt den Stand der Flüssigkeit auf den 0 Punct, und setzt der in dem Becherglase befindlichen Probeflüssigkeit, welche man beständig in rotirender Bewegung erhält, so lange von der Quecksilberlösung zu, bis in der Flüssigkeit ein deutlicher Niederschlag *bleibend* entsteht.

Wenn man für 10 C. C. der Kochsalzlösung 7,8 C. C. Quecksilberlösung verbraucht hat, so ist letztere zu concentrirt, man verdünnt sie mit ihrem gleichen Volumen Wasser, und macht die Probe zum zweiten Mal. Angenommen, man habe jetzt für 10 C. C. der Probelösung 15,5 C. C. Quecksilberlösung verbraucht, so setzt man jetzt zu je

155 Vol. dieser Quecksilberlösung
45 Vol. Wasser zu,

wodurch man 200 Vol. einer Quecksilberlösung erhält, von der 20 C. C. genau 200 Milligr. Kochsalz, oder 1 C. C. 10 Milligr. Kochsalz anzeigen. Hätte man in der ersten Probe für 10 C. C. Probelösung 2,7 C. C. Quecksilberlösung verbraucht, so verdünnt man die letztere vor der definitiven Titrirung mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser. Die Quecksilberlösung, die man titriren will, darf mit einem Worte nicht allzuweit in ihrer Concentration von dem beabsichtigten Gehalt entfernt sein.

Durch einen Controlversuch wird zuletzt die Richtigkeit der Abmessungen geprüft.

Verfahren bei der Kochsalzbestimmung.

Erfordernisse:

1) Eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, von der 1 C. C. 10 Milligr. Kochsalz anzeigt.
2) Eine Mischung von 1 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt und 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser.
3) Der in §. 7. beschriebene Titrirapparat.

Zur Bestimmung des Kochsalzes im Harn ist es nöthig, die in demselben enthaltene Phosphorsäure vorher auszufällen. Diess geschieht genau so, wie S. 314 bei der Harnstofftitrirung angegeben.

Die alkalische Reaction muss aber hier durch Salpetersäure weggenommen werden. *Man säuert zu diesem Behufe das ganze Filtrat mit Salpetersäure schwach an.*

Von dieser schwach sauren Flüssigkeit misst man sich mittelst einer Pipette 15 C. C. = 10 C. C. Harn in ein kleines Becherglas, füllt die titrirte Quecksilberlösung in die Burette, stellt dieselbe auf 0 und setzt nun vorsichtig die Quecksilberlösung zu dem Harn im Becherglase, den man in rotirende Bewegung versetzt. Die ersten Tropfen schon bringen eine Trübung hervor, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet; verschwindet dieselbe beim Umschütteln nicht mehr, so liest man die Anzahl der verbrauchten C. C. der Quecksilberlösung ab. Mit 10

multiplicirt, gibt sie die Menge des in 10 C. C. Harn enthaltenen Kochsalzes in Milligrammen an.

Hätte man 11,5 C. C. Quecksilberlösung verbraucht, so hätten wir 11,5 × 10 = 115 Milligr. Kochsalz in 10 C. C. Harn, daher in 1000 C. C. 11,5 Grm. Kochsalz.

Diese Methode der Kochsalzbestimmung ist eben so genau, als leicht und schnell auszuführen.

b) Phosphorsäurebestimmung durch eine titrirte Lösung von Eisenchlorid.

Diese Methode beruht einfach auf der Fällbarkeit der Phosphorsäure durch Eisenchlorid als phosphorsaures Eisenoxyd, welches in freier Essigsäure unlöslich ist.

Bereitung der Eisenchloridlösung.

15,556 Grm. metallisches Eisen werden in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, im Wasserbade vorsichtig zur Trockne abgedampft, um den Ueberschuss der Säure zu verjagen, und dann der Rückstand in 2000 C. C. Wasser gelöst.

1 C. C. dieser Lösung fällt 10 Milligr. Phosphorsäure. Anstatt einer solchen Lösung von Eisenchlorid kann auch eine solche von unbestimmter Concentration angewandt werden, deren Gehalt man durch Titriren mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Gehalt ermittelt.

Die Lösung muss frei von Chlorür sein.

Verfahren bei der Phosphorsäurebestimmung.

Erfordernisse.

1) Eine titrirte Lösung von Eisenchlorid, von der 1 C. C. 10 Milligr. Phosphorsäure anzeigt.
2) Eine nicht zu verdünnte Lösung von essigsaurem Natron.
3) Mit Ferrocyankalium getränktes Filtrirpapier und freie Essigsäure.
4) Ein Titrirapparat.

Wenn der Urin, dessen Phosphorsäuregehalt zu bestimmen ist, alkalisch ist, so kann sich ein Theil der Phosphorsäure als phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde niedergeschlagen haben. In diesem Falle ist es nothwendig, den Niederschlag durch ein *paar Tropfen* Salzsäure (nicht mehr als nöthig) zu lösen.

Man misst hierauf mit einer Pipette 100 C. C. Harn in ein Becherglas, setzt essigsaures Natron zu (*viel*, wenn Salzsäure zugefügt worden war) und freie Essigsäure. Dann bringt man die titrirte Eisenchloridlösung in die Burette, und setzt von derselben dem im Becherglase befindlichen Harn zu, und prüft häufig, ob alle Phosphorsäure gefällt und eine geringe Spur überschüssiger Eisenchloridlösung vorhanden ist. Um Letzteres zu erkennen, legt man ein mit Ferrocyankalium getränktes Filtrirpapier auf eine weisse Porzellanfläche, oder sonst eine weisse passende Unterlage (eine Glasscheibe, die auf einem weissen Papier liegt etwa) und drückt

mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der Mischung hängt, ein doppeltes Filtrirpapier dagegen; enthält die Mischung überschüssige Eisenlösung, so tritt innerhalb 3 bis 4 Secunden blaue Färbung ein. Man liest nun die verbrauchte Menge Eisenchloridlösung an der Burette ab. Die Anzahl der C. C. mit 10 multiplicirt, gibt die gesuchte Menge Phosphorsäure für 100 C. C. Harn. Um sicher zu gehen, verfährt man in gleicher Weise mit zwei anderen Portionen des Harns, stimmen die Resultate überein, so berechnet man, wie viel Eisenchlorid für die ganze Menge des Harns nöthig gewesen wäre, multiplicirt abermals mit 10 und hat nun die gesuchte Menge Phosphorsäure für die Gesammtmenge des Harns.

Je saurer der Urin ist, desto weniger Essigsäure und desto mehr essigsaures Natron muss zugesetzt werden, und umgekehrt. Im Allgemeinen hüte man sich aber vor einem grossen Ueberschuss.

Wenn man diese Methode einmal mit dem ursprünglichen Harn in Anwendung zieht, und in einem zweiten Versuch eine Parthie Harn mit Ammoniak fällt, und das Filtrat zur Phosphorsäurebestimmung verwendet, so kann man dadurch ermitteln, wie viel Phosphorsäure an Alkalien, und wie viel an Erden gebunden ist; denn der erste Versuch gibt die Gesammtmenge der Phosphorsäure, der zweite die Menge der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure. Die Differenz ist = der an alkalische Erden gebundenen Phosphorsäure (*J. Vogel*). Bei dieser Methode sind folgende Vorsichtsmassregeln zu beobachten: 1) man nehme die Probe nicht gleich nach dem Zusatz der Eisenchloridlösung vor, sondern lasse den Harn einige Minuten stehen; 2) man nehme möglichst kleine Tropfen von Ferrocyankalium und dem zu untersuchenden Harn; 3) man lasse, bevor man die entstehende blaue Färbung beurtheilt, erst einige Augenblicke verstreichen; 4) man sehe erst dann die Phosphorsäure als erschöpft an, wenn man einen bestimmten Fleck von Berlinerblau hervortreten sieht. Die Fehlergränzen dieser Methode liegen innerhalb 0,004—0,006 Phosphorsäure auf 100 Grm. Harn.

c) Schwefelsäurebestimmung durch eine titrirte Lösung von Chlorbaryum.

Die Methode gründet sich auf die Thatsache, dass, wenn der Harn vorher mit Säuren angesäuert wurde, Chlorbaryum im Wesentlichen nur schwefelsauren Baryt fällt.

Bereitung der titrirten Chlorbaryumlösung.

Man löst 5 Grm. reines wasserfreies schwefelsaures Natron in 150 C. C. destillirten Wassers; hierauf etwa 10 Grm. reines Chlorbaryum in etwa 200 C. C. Wassers, und ermittelt sodann durch Zusatz der Chlorbaryumlösung aus einer Burette zu einer genau abgemessenen Menge der Lösung von schwefelsaurem Natron, wie viel Chlorbaryumlösung nöthig ist, um alle Schwefelsäure der letzteren zu fällen. Durch die hiebei sich ergebende Zahl der C. C.

erfährt man, welche Verdünnung man anwenden muss, um der Chlorbaryumlösung einen solchen Gehalt zu geben, dass 1 C. C. derselben 10 Milligr. Schwefelsäure entspricht.

Die titrirten Chlorbaryumlösungen sind zweckmässig so gefertigt, dass 1 C. C. derselben 10 Milligr. Schwefelsäure entspricht.

Verfahren bei der Schwefelsäurebestimmung.

Erfordernisse.

1) Die soeben beschriebene titrirte Chlorbaryumlösung.
2) Lösungen von schwefelsaurem Natron und Chlorbaryum.
3) Ein Titrirapparat.

Man misst mit einer Pipette 100 C. C. Harn in ein Becherglas, säuert mit einigen Tropfen Salpetersäure an, und fügt sodann aus der Burette so lange von der titrirten Chlorbaryumlösung hinzu, bis alle Schwefelsäure gefällt ist. Man erkennt diess, indem man wiederholt kleine Proben der über dem schwefelsauren Baryt stehenden Flüssigkeit abfiltrirt, und dieselbe auf Ueberschuss an Chlorbaryum mit schwefelsaurem Natron, und auf ungefällte Schwefelsäure mit Chlorbaryum prüft. Man liest sodann die Anzahl der verbrauchten C. C. Probelösung ab, multiplicirt mit 10 und hat die Menge der Schwefelsäure für 100 C. C. Harn. Auch hier muss man vor der Probe so lange warten, bis sich der schwefelsaure Baryt möglichst abgesetzt hat.

Zur Controlirung der Resultate kann man den Versuch ein paar Mal wiederholen.

d) **Bestimmung des durch Oxalsäure gefällten Kalks durch Titrirung der Oxalsäure mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali.**

Diese Methode gründet sich darauf, dass übermangansaures Kali durch Oxalsäure zersetzt und entfärbt wird. Setzt man daher zu einer Oxalsäure haltenden Flüssigkeit übermangansaures Kali, so tritt mit dem Momente eine bleibende rosenrothe Färbung ein, wo alle Oxalsäure oxydirt ist.

Bereitung der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali.

Man stellt sich auf die bekannte Weise durch Glühen eines Gemenges von feingeriebenem Braunstein und etwas chlorsaurem Kali mit Kalihydrat und Extraction der zusammengesinterten feingeriebenen Masse mit lauwarmem Wasser eine Lösung von mangansaurem Kali dar, und verwandelt dieselbe durch Kochen in übermangansaures Kali. Diese Lösung titrirt man mittelst einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt in der Art, dass 1 C. C. derselben 10 Milligr. Oxalsäure entspricht.

Verfahren bei der Kalkbestimmung.

Erfordernisse:

1) Eine Lösung von übermangansaurem Kali, von der 1 C. C. 10 Milligr. Oxalsäure entspricht.
2) Ammoniak, Essigsäure und oxalsaures Kali.
3) Ein Titrirapparat.

Man misst 100 C. C. Harn ab, fällt mit Ammoniak, süsst den Niederschlag vollständig aus, löst ihn in Essigsäure und fällt mit oxalsaurem Kali. Der gefällte oxalsaure Kalk wird ebenfalls gut ausgewaschen, hierauf in etwas verdünnter Salpetersäure gelöst, und darin die Oxalsäure bestimmt, indem man der in einem Becherglase befindlichen Lösung des oxalsauren Kalks aus einer Burette älterer Façon, vgl. Fig. 13. (da das Cautchouk der Mohr'schen Burette auf die Lösung des übermangansauren Kali's zersetzend einwirkt), die titrirte Lösung des übermangansauren Kali's zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit eine deutlich rosenrothe Färbung angenommen hat. Man liest hierauf die Anzahl der verbrauchten C. C. der Probelösung ab, und multiplicirt mit 10. Das Product ist = der Oxalsäure des oxalsauren Kalks von 100 C. C. Harn. 10 Milligr. Oxalsäure entsprechen 7,7 Milligr. Kalk.

In Bezug auf alle beschriebenen Titrirmethoden gelten alle in §. 7. umständlich auseinandergesetzten Vorsichtsmassregeln und Principien. Wiederholt sei ferner hier bemerkt, dass es für Ungeübtere und solche, die nicht im Besitze feinziehender Wagen sind, rathsamer ist, die titrirten Lösungen zu beziehen, als sie selbst darzustellen. Auf Herrn Prof. *J. Vogel's* Veranlassung halten die Herrn *Lehmann und Kugler in Offenbach* titrirte Lösungen vorräthig, welche mit den von *Liebig* und *Vogel* bereiteten Normallösungen verglichen sind. Sie stimmen ganz genau.

Die Preise dieser titrirten Lösungen sind folgende:

Quecksilberlösung zur Kochsalzbestimmung . . .	1 ℔	= 2	fl.
bei Abnahme von 10 ℔ und mehr à 1 ℔ . .		= 1½	„
Quecksilberlösung zur Harnstoffbestimmung . . .	1 ℔	= 2	„
bei Abnahme von 10 ℔ und mehr à 1 ℔ . .		= 1½	„
Lösung v. Argent. nitric. (1 CC. = 10 Mgr. Chlornatr.	1 ℔	= 3¼	„
bei Abnahme von 10 ℔ und mehr à 1 ℔ . .		= 2½	„
Chlorbaryumlösung (1 CC. = 10 Mgr. Schwefelsäure)	1 ℔	= 1	„
bei Abnahme von 10 ℔ und mehr		= 40	kr.
Phosphorsaures Natron (1 CC. = 10 Mgr. Phosphorsäure)	1 ℔	= 1	fl.
bei Abnahme von 10 ℔ und mehr à 1 ℔ . .		= 40	kr.
Reine Oxalsäure (1 CC. = 10 Mgr.)	1 ℔	= 30	„
bei Abnahme von 10 ℔ und mehr à 1 ℔ . .		= 20	„
Uebermangansaures Kali (1 CC. = 10 Mgr. Oxalsäure)	1 ℔	= 2	fl.
bei Abnahme von 10 ℔ und mehr		= 1½	„

§. 165.

Berechnung der Analyse.

Sowie beim Blut, pflegt man auch beim Harn die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile auf 1000 Th. zu berechnen; aus-

serdem aber berechnet man sie noch, wenn die Analyse zur Lösung pathologischer Fragen dienen soll, auf die Menge des in 24 Stunden gelassenen Harns, vorausgesetzt, dass man die Einzelbestimmungen mit Parthien des von 24 Stunden gesammelten und *gemischten* Harns angestellt hat.

Die Art der Berechnung ist durch folgendes Beispiel erörtert:

Beispiel.

Menge des Harns in 24 Stunden: 1319,8 Grms.
Specifisches Gewicht: 1017,0.

1. *Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers und der anorganischen Salze.*

Porzellanschale mit Harn: 32,580 Harn.
Schale: 24,350
8,230
Schale mit Rückstand: 24,580 Grm.
Schale ab: 34,350 „
0,230 Rückstand.
8,23 : 0,23 = 1000 : x = 27,95 feste Stoffe.
1000 — 27,95 = 972,05 Wasser.
Der Rückstand verbrannt gab:
Asche mit Schälchen: 14,401
Schälchen: 14,345
0,056 Asche.
8,23 : 0,056 = 1000 : x = 6,80 anorganische Salze.

2. *Bestimmung der Harnsäure.*

Nach A:
Cylinderglas mit Harn: 218,03 Grm.
Glas: 68,03 „
150,00 Harn.
Getrocknetes Filter: 0,782 Gr.
Filter mit Harnsäure: 0,827 Grm.
Filter: 0,782 „
0,045 Harnsäure.
150 : 0,045 = 1000 : x = 0,30 Harnsäure.

Nach B:
Schale mit Harn: 49,741 Grm.
Schale: 31,420 „
18,321 Harn.
Filter getrocknet 0,5320 Grm.
Filter mit Harnsäure: 0,5375 Grm.
Filter: 0,5320 „
0,0055 Harnsäure.
18,321 : 0,0055 = 1000 : x = 0,30 Harnsäure.

3. *Bestimmung des Harnstoffs.*

Nach a:

Schale mit Harn: 49,741 Gr.
Schale: 31,420 „
18,321 Harn.

Filter zu salpetersaurem Harnstoff bei 100° getrocknet: 0,860 Gr.

Uhrglas, auf dem der salpetersaure Harnstoff sammt Filter getrocknet wurde: 6,505 Gr.

Uhrglas, salpeters. Harnstoff und Filter 7,819 Grm.
Davon ab Uhrglas und Filter 0,860 + 6,505 = 7,365 „
0,454 salpeters. Harnstoff.

In 100 Th. salpetersauren Harnstoffs sind
48,78% *reiner* Harnstoff, wie viel in 0,454 Theilen?
100 : 48,78 = 0,454 : x = 0,2214 reiner Harnstoff.

In 18,321 Harn sind sonach 0,2214 reiner Harnstoff, wie viel in 1000?

18,321 : 0,2214 = 1000 : x = 12,09 Harnstoff.

Nach b:

Cylinderglas mit Harn: 80,044 Grm.

Nachdem eine Parthie des Harns in ein anderes Gefäss übergefüllt war, wog dasselbe Cylinderglas mit dem darin noch rückständigen Harn: 76,139 Gr.

80,044
davon ab: 67,139
12,905

Der noch rückständige Harn wurde nun in ein zweites Gefäss abgegossen und das nun geleerte Glas gewogen, es wog: 45,325 Grm.

67,139 rückständiger Harn mit Glas,
davon ab: 45,325 Glas
bleibt: 21,814 für die zweite Parthie Harn.

Die 21,814 Grm. Harn wurden mit Platinchlorid und Alcohol und Aether versetzt etc.

Platintiegel mit Platin und Filterasche wog:
18,4915 Grm.

Platintiegel . . .	18,3560		18,4915 Platin, Tiegel u. Asche,
Filterasche . . .	0,0015	ab:	18,3575 Tiegel und Asche,
zusammen	18,3575		0,1340 Platin.

21,814 Grm. Harn gaben sonach 0,134 Platin entsprechend Kali und Ammoniak, wie viel in 1000?

21,814 : 0,134 = 1000 : x = 6,14.

12,905 Grm. Harn wurden nach Abscheidung der Harnsäure mit Schwefelsäure abgedampft.

Platintiegel mit Platin und Filterasche wog:
18,951 Grm.

Platintiegel	18,356		18,951
Filterasche	0,003	ab:	18,359
zusammen	18,359		0,592 Platin entsprechend Harnstoff, Kali und Ammoniak.

12,905 Harn gaben 0,592 Platin, wie viel 1000?

12,905 : 9,592 = 1000 : x = 45,88

45,88 Platin
davon ab: 6,14 „ für Kali und Ammoniak
bleiben: 39,74 Platin für Harnstoff.

100 Platin entsprechen 30,44 Harnstoff, wie viel Harnstoff entsprechen 39,74 Th. Platin?

100 : 30,44 = 39,74 : x = 12,09 Harnstoff.

Nach c:

Harn mit Digerirkolben: 64,23
Kolben: 34,23
30,00 Harn.

Harn mit Kolben und Chlorbaryumlösung 74,23
davon ab: 64,23
10,00 Chlorbaryumlösung.

Filter mit Barytniederschlag: 1,334 Grm.
Getrocknetes Filter: 0,634 Grm.
0,700 Barytniederschlag.

Glasröhre mit festem Chlorbaryum wog: 26,00
Glasröhre mit Chlorbaryum und Harn: 46,00

46,00
ab: 26,00
20,00 Harn.

Filter mit kohlensaurem Baryt: 0,5208 Grm.
Gewogenes Filter: 0,4610 „
0,0598 $\dot{Ba}\ \ddot{C}$.

Wenn 20 Th. Harn 0,0598 kohlensauren Baryt geben, wie viel geben 39,3 Harn, d. h. 30 + 10 — 0,7?

20 : 0,0598 = (30 + 10 — 0,7) : x = 1,175 $\dot{Ba}\ \ddot{C}$.

39,3 : 1,175 = 1000 : x = 29,90

1 Th. kohlensaurer Baryt entspricht 0,4041 Harnstoff, wie viel Harnstoff entsprechen 29,90 kohlensaurer Baryt?

1 : 0,4041 = 29,90 : x = 12,09 Harnstoff.

Nach d:

Harn mit Kölbchen wiegt: 38,821 Grm.
Kölbchen 32,321 „
Harn 6,500 Grm.

Der ganze Apparat vor der Zersetzung wiegt 121,3849 Grm.
Nach der Zersetzung . . 121,2540 „
Gewichtsverlust . . . . . 0,1309 = Kohlensäure + Stickstoff.

100 Th. $CO_2 + N$ entsprechen 60 Harnstoff, wie viel 0,1309?

100 : 60 = 0,1309 : x

x = 0,07854 Harnstoff.

6,5 : 0,07854 = 1000 : x

x = 12,09 Harnstoff in 1000 Th.

Nach e. ist die Berechnung, die übrigens sehr einfach ist, bereits am betreffenden Orte sammt den nöthigen Correcturen angegeben.

4. *Bestimmung der Extractivstoffe und flüchtigen Salze.*

Das Gewicht der festen Stoffe beträgt 27,95 in 1000 Th. Harn.

Harnsäure	0,30
Harnstoff	12,09
Feuerbest. Salze .	6,80
zusammen:	19,19

27,95 — 19,19 = 8,76 Extractivstoffe und flüchtige Salze.

5. *Titrirung einiger anorganischer Bestandtheile des Harns.*

Eine Berechnung findet bei allen diesen Methoden, wie auch bei der Harnstofftitrirung eigentlich nur insoferne statt, als sich die erhaltenen Resultate auf Volumina Harn, und nicht auf Gewichtstheile beziehen.

Um die Volumina auf Gewichte beziehen zu können, muss das specifische Gewicht des Harns bekannt sein.

Gesetzt, das specifische Gewicht des Harns in unserm Falle wäre 1,017, und der gefundene Harnstoff für 1000 CC. Harn = a,
das gefundene Kochsalz . . . . = b,
die gefundene Schwefelsäure . . . . = c,
die gefundene Phosphorsäure . . . . = d,
der gefundene Kalk . . . . = e,
so haben wir die Ansätze, da 1000 CC. Harn = 1,017 Grm.

1,017 : a = 1000 : x
1,017 : b = 1000 : x
1,017 : c = 1000 : x
1,017 : d = 1000 : x
1,017 : e = 1000 : x

6. *Berechnung der Analyse auf die in 24 Stunden gelassene Menge Harn.*

Sie geschieht nach folgender Formel, worin **n** den zu ermittelnden Harnbestandtheil, und **a** die bekannte Menge des in 24 Stunden gelassenen Harns bedeutet:

1000 : n = a : x.

In unserem Falle:

Wasser:	1000 :	972,05 =	1319,8 :	x =	1282,92
Feste Stoffe:	1000 :	27,95 =	1319,8 :	x =	36,88
Harnsäure:	1000 :	0,30 =	1319,8 :	x =	0,39
Harnstoff:	1000 :	12,09 =	1319,8 :	x =	15,96
Extr.-St. etc.	1000 :	8,76 =	1319,8 :	x =	11,56
Salze:	1000 :	6,80 =	1319,8 :	x =	8,97

§. 166.

Zusammenstellung der Resultate.

Die Resultate der in beschriebener Weise ausgeführten und berechneten Analyse stellt man in folgender Weise zusammen:

Harnmenge in 24 Stunden: 1319,8 Grms.

Specifisches Gewicht des Harns: 1017,0.

	In 1000 Th. sind enthalten	In 1319,8 Th.
Wasser	972,05	1282,92 „
Feste Stoffe	27,95	36,88 „
Harnsäure	0,30	0,39
Harnstoff	12,09	15,96
Extractivstoffe u. flüchtige Salze	8,76	11,56
Feuerbeständige Salze	6,80	8,97
	1000,00	1319,80

Die Gewichtsmengen der *einzelnen* anorganischen Verbindungen werden gesondert unter einem Theilstriche, wie beim Blute, aufgeführt.

§. 167.

Bestimmung der ungewöhnlichen Bestandtheile des Harns, und dadurch bedingte Modificationen des allgemeinen Ganges der Analyse.

Von den in §. 156 angeführten Stoffen, die im Harn zuweilen vorkommen, der *normalen* Mischung desselben aber fremd sind, können nur wenige mit einiger Genauigkeit quantitativ bestimmt werden, nämlich *Eiweiss*, *Zucker*, *Ammoniak* und allenfals noch *Fett*. Die übrigen kommen theils nur in Spuren im Harne vor, theils fehlen bisher noch Methoden, ihre Menge mit Sicherheit zu ermitteln. Durch die Gegenwart von Eiweiss und Zucker erleidet der Gang der quantitativen Analyse des Harns einige nicht unwesentliche Modificationen, die in Folgendem erörtert werden sollen.

1. *Bestimmung des Albumins.*

In einem entsprechend geräumigen, d. h. *wenigstens* das Doppelte der in Arbeit genommenen Flüssigkeitsmenge fassenden Glaskolben wäge man etwa 50—60 Grm. frischen, bei Gegenwart trübender Körper filtrirten Harns und erhitze über der einfachen Weingeistlampe; sowie sich der Harn zu trüben beginnt, was gegen den

Kochpunct zu geschehen wird, spritze man mittelst eines in Essigsäure getauchten Glasstabes ein Paar Tröpfchen Essigsäure zu, worauf bald grobflockige Gerinnung des Albumins eintreten wird. Man muss aber jeden Ueberschuss der Säure sorgfältig vermeiden, da sonst ein Theil des Albumins sich in der überschüssigen Säure auflösen und dadurch für die Bestimmung verloren gehen würde. In der Regel genügen 2—3 Tröpfchen der Säure. Auch *vor* dem Erwärmen kann man den Harn mit etwas Essigsäure versetzen, hier ist aber noch grössere Vorsicht nöthig, da, wenn man zu viel Säure zugesetzt hat, gar keine Gerinnung mehr beim Erhitzen erfolgt. Wenn der Harn sauer reagirt, so ist der Zusatz von Essigsäure gerade nicht immer unumgänglich nothwendig, doch wird dadurch die grobflockige und vollständige Coagulation des Albumins jedenfalls sehr befördert. Man hat während des Erhitzens Sorge zu tragen, dass der Harn, der stark schäumt, nicht überläuft und nicht anbrennt, was man dadurch erreicht, dass man das Gefäss öfter vom Feuer entfernt und umschüttelt. Aus demselben Grunde ist ein möglichst grosser Kolben zu empfehlen.

Hat sich das Albumin gut abgeschieden, so bringt man es auf ein Filter, wäscht es mit Wasser vollkommen aus, nimmt es mittelst eines Spatels, oder eines Messers, noch feucht vom Filter weg und trocknet es auf einem gewogenen Uhrglas, oder in einem Schälchen im Luftbade bei 110° so lange, als noch Gewichtsabnahme stattfindet. Nach Abzug des bekannten Gewichts des Glases, oder Schälchens, erhält man jenes des Albumins. Es wird auf 1000 Th. Harn berechnet und als solches in der Analyse angeführt.

Beispiel

der Berechnung des Albumins:

Der Setzkolben mit Harn wog: 101,34 Grm.
Der Kolben allein: 36,32 „
65,02 Harn.

Das Uhrglas mit getrocknetem Albumin wog:
7,882 Grm.
Uhrglas 6,542 „
1,340 Albumin.

65,02 : 1,34 = 1000 : x = 20,61 Albumin in 1000.

Modificationen der Einzelbestimmungen bedingt durch die Gegenwart des Albumins.

a) Bestimmung der Harnsäure.

Nach §. 164. 2 A. kann dieselbe bei Gegenwart von Albumin nicht vorgenommen werden, da durch Salzsäure das Albumin zum Theil mit gefällt würde. Man verwende daher zur Bestimmung der Harnsäure *das Filtrat vom Eiweisscoagulum*, welches einer Menge Harn entspricht, deren Gewicht man kennt und verfahre mit diesem nach

§. 164. 2. (A) oder §. 164. 2. (B). Auch hat man vorgeschlagen, den *ursprünglichen* Harn zur Bestimmung der Harnsäure mit Essigsäure zu versetzen, durch welche Säure das Albumin bekanntlich nicht gefällt wird. Ersteres Verfahren ist vorzuziehen, dabei jedoch zu bemerken, dass bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit durch das Waschwasser die Fällung der Harnsäure nach A nur sehr unvollständig erfolgt, wenn man nicht vorher den Harn durch Verdampfen auf ungefähr sein ursprüngliches Volumen gebracht hat. Ist das Eiweiss durch die Coagulation nicht vollständig entfernt worden, so bilden sich auf der Flüssigkeit beim Abdampfen Häute, die beständig entfernt werden müssen, sowohl wenn man nach A, als auch wenn man nach B verfährt. Im Allgemeinen leidet die Sicherheit der Harnsäurebestimmung durch die Gegenwart des Albumins.

b) Bestimmung des Harnstoffs.

Das Albumin thut der Bestimmung des Harnstoffs nach a (§. 164. 1.) keinen Eintrag. Wendet man die Methode b (§. 164. 1.) an, so muss man das Albumin entweder vorher durch Aufkochen entfernen, oder sicherer die zur Harnstoffbestimmung abgewogene Menge des albuminhaltigen Harns so lange mit Sublimatlösung vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht, die Flüssigkeit in einer geräumigen Schale zum Aufkochen bringen und filtriren. Der Niederschlag wird vollständig ausgewaschen, das Filtrat von überschüssigem Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas befreit, das Schwefelquecksilber abfiltrirt und nun die so vorbereitete Flüssigkeit zur Harnstoffbestimmung benützt. Die Abscheidung des Quecksilbers kann aber auch unterbleiben, *wenn man sich vor den beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweichenden Dämpfen von Quecksilberchlorid schützt*, denn bei dem weiteren Verfolge der Operation ist seine Anwesenheit ohne Nachtheil.

Auf die Methode c übt die Gegenwart des Albumins keinen Einfluss aus, bezüglich der Methode d ist es unter allen Umständen besser, das alcoholische Extract des Harns anzuwenden, und wenn die Methode e in Anwendung gezogen wird, muss man das Albumin vorher durch Coagulation entfernen, und das Filtrat mit Berücksichtigung seiner Verdünnung durch die Waschwässer zur Bestimmung verwenden.

c) Bestimmung der übrigen Harnbestandtheile.

Erleidet durch die Gegenwart des Albumins keine Beeinträchtigung.

2. *Bestimmung des Zuckers.*

A. Durch die Gährung.

30 — 40 Grm. Harn wäge man in das Kölbchen A. des alkalimetrischen Apparates (siehe Fig. 21.), dessen Kölbchen B. zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, gebe nun zu dem

Harn im Kölbchen A. etwas gut ausgewaschene Bierhefe, füge ein Paar Tröpfchen Weinsäure zu, schliesse den Apparat luftdicht, wäge ihn genau und überlasse bei einer Temperatur von 15—30°, am Besten in einer Brütmaschine, der Gährung. Ist selbe beendigt, so sauge man bei d. so lange mittelst einer Pipette atmosphärische Luft durch den Apparat, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, und wäge wieder. Der Gewichtsverlust zwischen der ersten und zweiten Wägung ist gleich dem Gewicht der durch die Gährung gebildeten Kohlensäure. 100 Th. wasserfreien Zuckers entsprechen 48,89 Kohlensäure, oder 100 Th. Kohlensäure 204,54 Th. Zucker. Diese Methode ist reinlich und gut ausführbar, ihre Genauigkeit wird aber beeinträchtigt durch den Umstand, dass auch andere Harnbestandtheile Kohlensäure entwickeln und dass die Hefe selbst etwas Kohlensäure ausgibt. Letzteren Fehler kann man dadurch umgehen, dass man dem Harn eine *gewogene* Menge Hefe zusetzt und durch einen besonderen Versuch ermittelt, wie viel Kohlensäure diese Menge Hefe unter den obwaltenden Verhältnissen *an und für sich* entwickelt. Diese Menge Kohlensäure muss in Abzug gebracht werden.

Eine andere Fehlerquelle dieser Methode liegt ferner darin, dass bei Gegenwart von Harnstoff dieser sich allerdings erst zersetzt, wenn die weingeistige Gährung vollendet ist, aber dann sogleich die Gährung des Harnstoffs beginnt. Man vermeidet diese Fehlerquelle, indem man eine gewogene Quantität Harn im Wasserbade bis zur Extractconsistenz eindampft, den Rückstand mit Weingeist erschöpft, die alcoholische Lösung concentrirt, und dieser concentrirten Lösung eine alcoholische Lösung von Kalihydrat so lange zusetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Das präcipitirte *Kalisaccharat* löse man in Wasser und verfahre nun wie oben.

Die im Harn vorhandene äusserst geringe Menge freier Kohlensäure übt auf das Resultat keinen bemerkbaren Einfluss aus.

B. Durch Titrirung. Methode von *Fehling*.

Diese Methode gründet sich auf die Reduction der Kupferoxydsalze durch Zucker bei Gegenwart von Kali. S. *Trommer's* Zuckerprobe. §. 45.

Bereitung der Probelösung.

40 Grm. reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in etwa 160 Grm. Wasser gelöst; eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsauren Kali in wenig Wasser mit 600—700 Grm. kaustischer Natronlauge von 1,12 spec. Gew. versetzt, wird nach und nach mit der Kupfervitriollösung vermischt, und dann das Ganze mit Wasser bis zu einem Volumen von 1154,4 C. C. bei 15° verdünnt.

10 C. C. dieser Probelösung entsprechen 0,050 Grm. trockenem Krümelzucker.

Der zu untersuchende Harn, ungefähr 50 Grm., wird auf sein 10faches, oder 20faches Volumen verdünnt (450 oder 950 Grm. Wasser), — 10 C. C. der Probeflüssigkeit verdünne man ebenfalls mit 40 C. C. Wasser, koche und setze nun von dem verdünnten in einer Burette enthaltenen Harn so viel zu, bis alles Kupfer gerade reducirt ist. Je näher man diesem Puncte kommt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab; eine Probe der Flüssigkeit filtrirt, darf mit Schwefelwasserstoff keine Kupferreaction mehr geben. Hat man *zu viel* Zuckerlösung, d. h. Harn, zugesetzt, so besitzt das Filtrat eine gelbliche Färbung.

Diese Methode gibt sehr genaue Resultate, doch muss man sich sehr hüten, zu wenig, oder zu viel Harn zuzusetzen, und aus diesem Grunde oft proben.

Modificationen der Einzelbestimmungen bedingt durch die Gegenwart des Zuckers.

Durch die Gegenwart des Zuckers wird der Gang der Harnanalyse nur in Bezug auf die Bestimmung des Harnstoffs modificirt.

Bestimmt man ihn als salpetersauren Harnstoff, so erleidet man Verlust, wenn man dazu den ursprünglichen Harn verwendet. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker entstehen Zersetzungsproducte, die ihrerseits zersetzend auf den salpetersauren Harnstoff einzuwirken scheinen. Zur Bestimmung des Harnstoffs als salpetersaurer Harnstoff verwendet man daher jene Parthie des Harns, in welcher durch die Gährung der Zucker zerlegt worden. Vergleichende Versuche haben gelehrt, dass man auf diese Weise immer noch mehr Harnstoff erhält, wie wenn man den ursprünglichen Harn verwendet.

Sicherer ist es immer, bei Gegenwart von Zucker den Harnstoff nach einer der übrigen Methoden zu bestimmen, die ja überhaupt genauere Resultate geben, und durch die Gegenwart des Zuckers nicht beeinträchtigt werden. (Methode b u. c.)

Beispiel
der Berechnung des Zuckers.

A. Bestimmung des Zuckers durch die Gährung.

Das Kölbchen A. des alkalimetrischen Apparates mit Harn

wog:	73,341 Grm.
Kölbchen:	32,321 „
	41,020 Harn.

Der ganze Apparat wog vor der Gährung:	148,452 Grm.
Nach beendigter Gährung:	147,665 „
	0,787 Kohlensäure.

48,89 Th. Kohlensäure entsprechen 100 Th. Traubenzucker, wie viel Zucker entsprechen 0,785 Kohlensäure?

48,89 : 100 = 0,787 : x = 1,609 Zucker für 41,02 Th. Harn.

41,02 : 1,609 = 1000 : x = 39,23.

In 1000 Th. Harn sind sonach 39,23 Th. Zucker.

B. Bestimmung des Zuckers durch Titrirung.

Es wurden zur vollständigen Reduction des Kupferoxydes verbraucht an Harn

22 C. C.

Diese entsprechen 0,05 Grm. Traubenzucker.

Der zur Probe benutzte Harn wog: 45 Grm.

Er wurde genau um das 20fache verdünnt, das Volumen betrug 900 C. C.

5 × 20 = 100

22 : 100 = 4,545 Zucker in %.

In 1000 Th. Harn 45,45 Zucker.

Denn:

22 : 0,05 = 900 : x = 2,045.

Da nun die 900 C. C. 45 Grm. Harn entsprechen, so haben wir

45 : 2,045 = 1000 : x = 45,45 Zucker in 1000 Th. Harn.

3. *Bestimmung des Ammoniaks.*

a) Durch Platinchlorid.

Man versetzt 20—30 Grm. Harn, welche man in einem tarirten hohen Cylinderglase abgewogen hat, mit Platinchlorid und dem dreifachen Volumen einer Mischung von Alcohol und Aether. Allmählich bildet sich ein Niederschlag, der durch 24—36 Stunden an Menge zunimmt. Wird keine weitere Vermehrung desselben beobachtet, so filtrirt man ihn ab, wäscht ihn mit alcoholhaltigem Aether vollständig aus, trocknet, glüht ihn im (anfänglich bedeckten) Platintiegel und zieht die rückständige Masse vollkommen mit verdünnter Salzsäure aus. Was ungelöst bleibt, ist Platin, welches dem Gehalt des Harns an Kali und Ammoniak entspricht. Es wird auf einem Filter gesammelt, dessen Aschengehalt man kennt, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

Der salzsaure Auszug sammt dem Waschwasser enthält schwefelsaure und phosphorsaure Salze, wenn solche zugegen waren, und Chlorkalium. Man verdunstet ihn im Wasserbade, fällt mit Platinchlorid, setzt eine Mischung von Alcohol und Aether zu, bringt den gebildeten Niederschlag, welcher alles Kali als Kaliumplatinchlorid enthält, auf ein Filter, wäscht mit der Mischung von Alcohol und Aether aus, trocknet, glüht wie oben, zieht mit Salzsäure aus, sammelt das rückständige Platin auf einem Filter, dessen Aschenmenge bekannt ist, trocknet, glüht und wägt. Das erhaltene Platin entspricht dem Kali des Harns; wird es vom obigen Gewicht des Platins für Kali *und* Ammoniak abgezogen, so erhält man das Gewicht des Platins, welches dem Ammoniak des Harns entspricht.

100 Theile Platin entsprechen 17,24 Theilen Ammoniak.

b) Durch schwefelsaure Magnesia.

100—150 Grm. Harn versetzt man mit doppelt kohlensaurem Natron im Ueberschuss, filtrirt, wenn ein Niederschlag entstanden ist, selben ab und setzt zum Filtrat eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia so lange, als noch ein Niederschlag entsteht. Man lässt 24 Stunden stehen, bringt den gebildeten Niederschlag auf ein kleines Filter, dessen Aschengehalt man kennt, und spült die letzten Partikelchen desselben mittelst einer kleinen Federfahne, oder eines an einem Ende mit Cautchouk überzogenen Glasstabes mit einem Theil der abfiltrirten Flüssigkeit auf das Filter. Nach vollständigem Abtropfen giesst man das Filter mit Wasser, dem man $^1/_8$ Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, voll, lässt wieder ganz ablaufen und wiederholt diese Operation so oft, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf dem Platinblech erhitzt, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man trocknet vollständig, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel und erhitzt ihn bei aufgelegtem Deckel anfangs längere Zeit ganz gelinde, zuletzt zum heftigen Glühen. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlag befreit, verbrennt man in Parzellen auf dem Tiegeldeckel. Man deckt zuletzt den Deckel auf den Tiegel, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt. Zieht man das bekannte Gewicht der Filterasche ab, so erhält man jenes der pyrophosphorsauren Magnesia, aus welchem das Gewicht des Ammoniaks berechnet werden kann.

100 Theile des geglühten Niederschlages entsprechen 15,12 Theilen Ammoniak.

Diese Methode, welche den Vortheil bietet, dass das Ammoniak direct bestimmt wird, ist übrigens mit zwei Fehlerquellen behaftet, die beide einen Verlust an Ammoniak bedingen können. Es kann sich nämlich schon durch das Versetzen des Harns mit doppelt kohlensaurem Natron phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederschlagen, welche natürlich für die Bestimmung des Ammoniaks verloren geht, und andrerseits ist es keineswegs entschieden, ob der Harn unter allen Verhältnissen so viel phosphorsaure Salze enthält, um mit dem Ammoniak die erwähnte Doppelverbindung zu bilden. Dem ersten Uebelstande kann man dadurch abhelfen, dass man den durch doppelt kohlensaures Natron entstandenen Niederschlag in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt und das allenfalls sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure (im Apparat zur Stickstoffbestimmung) auffängt. Man fällt mit Platinchlorid und bestimmt das Ammoniak als Platinsalmiak. Es muss dann natürlich dem übrigen Ammoniak zugerechnet werden. Die zweite Fehlerquelle beseitigt man dadurch, dass man das Filtrat vom Magnesia-Niederschlag mit phosphorsaurem Natron versetzt, und zusieht, ob noch ein Niederschlag entsteht; ist diess der Fall, so muss dieser neu entstandene Niederschlag dem ersten hinzugefügt werden.

Beispiel
der Berechnung des Ammoniaks.

Nach a:

Glas mit Harn . .	98,21	Grm.
Glas	68,01	„
	30,20	Harn.

Filterasche 0,0018 Grm.
Platintiegel 18,356 „

Platintiegel mit Platin u. Filterasche:	18,5558	Grm.
Filterasche und Tiegel:	18,3578	„
	0,1980	Platin

entsprechend Kali und Ammoniak.

Der salzsaure Auszug mit Platinchlorid gefällt etc. gab folgende Zahlen:

Filterasche	0,0018
Platintiegel	18,3560
zusammen	18,3578

Platintiegel mit Asche und Platin:	18,4908	Grm.
Tiegel mit Asche	18,3578	„
	0,1330	Platin.

Dem Kali entsprechend:

Platin Kali und Ammoniak entspr.	0,198
„ Kali allein entsprechend	0,133
bleibt	0,065 Platin dem Ammoniak entsprechend.

100 Theile Platin entsprechen 17,24 Theilen Ammoniak, daher:

100 : 17,24 = 0,065 : x = 0,0112 Ammoniak.

Ferner:

30,20 (Harn) : 0,0112 = 1000 : x = 0,371.

In 1000 Th. Harn sind sonach 0,371 Th. Ammoniak.

Nach b:

Glas mit Harn . . .	232,466	Grm.
Glas.	78,190	„
	154,276	Harn.

Platintiegel	18,356
Filterasche	0,003
	18,359

Platintiegel mit Filterasche und pyrophosphorsaurer Magnesia	18,709	Grm.
Tiegel und Asche . . . . . , .	18,359	„
	0,350	phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

100 Th. pyrophosphorsaure Ammoniak-Magnesia entsprechen 17,24 Theilen Ammoniak; daher:

$$100 : 17{,}24 = 0{,}350 : x = 0{,}0603.$$

Ferner:

$$154{,}276 \text{ (Harn)} : 0{,}0603 = 1000 : x = 0{,}391 \text{ Ammoniak.}$$

In 1000 Theilen dieses Harns waren somit 0,391 Th. Ammoniak enthalten.

4. *Bestimmung des Fettes.*

Wohl nur in den wenigsten Fällen dürfte eine quantitative Bestimmung des im Harn ohnediess ungemein seltenen Fettes von Interesse sein. Sollte übrigens eine solche vorgenommen werden, so müsste man eine gewogene Menge Harn im Wasserbade abdampfen und den im Luftbad möglichst getrockneten Harnrückstand mit Aether so lange digeriren, als dieser letztere noch etwas aufnimmt. Die ätherischen Auszüge wären mit der bei der Bestimmung des Blutfettes (§. 136.) angegebenen Vorsicht zu verdampfen und die Rückstände zu wägen. Sie würden dem Fett entsprechen, doch ist zu bemerken, dass, wenn freie Milchsäure im Harn vorhanden ist, diese das Gewicht des Rückstandes vermehren würde, da freie Milchsäure in Aether löslich ist.

Auf Genauigkeit hat diese Methode keinen Anspruch.

§. 168.

Abgekürzte Methode der quantitativen Analyse des Harns für ärztliche und physiologische Zwecke.

Nachdem man die physikalischen Charactere des Harns studirt, nehme man die qualitativ-chemische Prüfung desselben vor, und richte sich den weiteren Gang der Untersuchung demgemäss ein.

1) Vor Allem bestimmt man das specifische Gewicht des Harns mittelst des *Urometers.*

Hieraus lässt sich *approximativ* der Gehalt des Harns an festen Stoffen berechnen, indem man von dem gefundenen specifischen Gewichte 1000 abzieht, und den Rest verdoppelt. Das Product gibt annähernd das Gewicht der in 1000 Th. Urin enthaltenen festen Bestandtheile *(Trapp'sche Formel).*

Hätte z. B. ein Harn ein spec. Gewicht von 1017, so haben wir $1017 - 1000 = 17 \times 2 = 34$ feste Bestandtheile in 1000 Th. Harn.

Für diabetischen Harn und solchem von sehr hohem specifischen Gewicht gibt die nachstehende von *Bird* entworfene Tabelle annäherndere Resultate.

Spec. Gewicht.	Feste Bestandtheile des Harns in 1000 Th.
1,009	20,97
1,010	23,27
1,011	23,37
1,012	27,95
1,013	30,29
1,014	32,64
1,015	34,95
1,016	37,28
1,017	39,60
1,018	41,93
1,019	44,27
1,020	46,59
1,025	58,25
1,033	76,89
1,039	90,87

Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man die zwei letzten Ziffern des specifischen Gewichts mit 2,33 multiplicirt. *(Häser'sche Formel.)*

Es bedarf übrigens wohl kaum der Erwähnung, dass durch alle diese Berechnungen nur ein sehr ungefähres Resultat erzielt wird, welches höchstens für den Arzt unter gewissen Vorbedingungen genügen kann.

2) Man bestimmt ferner den *Harnstoff* durch Titrirung desselben nach *Liebig*, §. 164. 3. c.
3) In gleicher Weise das *Kochsalz*, §. 164. 5. a.
4) In gleicher Weise die *Phosphorsäure*, §. 164. 5. b.
5) In gleicher Weise den *Kalk*, §. 164. 5. d.
6) In gleicher Weise die *Schwefelsäure*. §. 164. 5. c.
7) In einer gewogenen Menge Harn das Kali nach §. 167. 3.
8) In einer gewogenen Menge Harns die *Harnsäure*, und hat sonach die Menge der festen Stoffe (approximativ), die Menge des Harnstoffs, der wichtigeren anorganischen Salze und der Harnsäure kennen gelernt, und zwar in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit.

Unter Umständen kann es für den Arzt Interesse haben, den Gehalt des Harns an freier Säure, oder besser *den Grad der sauren Reaction* kennen zu lernen. Diess kann in folgender Weise geschehen. Man bereitet sich eine kohlensäurefreie Lösung von caustischem Natron, die man mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure von bekanntem Gehalt in der Art titrirt, dass man ermittelt, wie viel C. C. der Natronlösung nöthig sind, um eine gewisse Volummenge der Oxalsäure zu neutralisiren. Am Bequemsten ist es, wenn man so titrirt, dass 1 C. C. der Natronlösung 10 Milligr. Oxalsäure neutralisirt.

Mit einer derartig titrirten Natronlösung ermittelt man nun

den Säuregrad, indem man 50 oder 100 C. C. Harn abmisst, und nun aus einer Burette von der Probelösung bis zur vollständigen Neutralisation zusetzt. Hätte man dazu 5 C. C. Natronlösung verbraucht, so hätte man $5 \times 10 = 50$ Milligr. Oxalsäure, es wäre sonach der Säuregrad des Harns = 50 Milligr. Oxalsäure u. s. w.

Waren durch die qualitative Untersuchung des Harns abnorme Bestandtheile nachgewiesen worden, so richtet man vorzugsweise auf diese sein Augenmerk und beschränkt sich unter Umständen auf die quantitative Bestimmung dieser abnormen Bestandtheile. Bezüglich des Zuckers ist dann immer die Titrirmethode für ärztliche Zwecke wegen der Raschheit ihrer Ausführung der anderen Methode vorzuziehen.

Für alle Fälle aber, sollen derartige Bestimmungen einen Werth beanspruchen, müssen dieselben auf den *innerhalb* eines gewissen Zeitraums gelassenen Harn und nicht allein auf 1000 Vol. oder Gewichtstheile bezogen werden.

§. 169.

Bemerkungen über die Methode der Harnanalyse.

Die *festen Stoffe* des Harns erhält man wegen der äusserst hygroscopischen Beschaffenheit des Harnrückstandes etwas zu hoch, namentlich wenn man nicht im Besitze einer Luftpumpe und genöthigt ist, den Rückstand nur mittelst der Wärme zur Trockne zu bringen. Von den Methoden der Harnstoffbestimmung ist a. und d. wenig genau, dagegen b., c. und e. sehr genau, b. ziemlich zeitraubend und umständlich, e. dagegen äusserst bequem und rasch auszuführen, und daher zu umfassenderen Untersuchungen vorzugsweise geeignet. — Die Bestimmung der Harnsäure nach B. ist der nach A. vorzuziehen, beide aber bedingen einen kleinen Verlust, veranlasst durch die, wenn auch sehr geringe, Löslichkeit der Harnsäure in Salzsäure.

In Bezug der Bestimmung der feuerbeständigen Salze gilt das beim Blute Gesagte; von den dazu in Anwendung kommenden Titrirmethoden ist die Kochsalzbestimmung sehr genau, ebenso die Phosphorsäurebestimmung (bei vorsichtiger Ausführung), die Schwefelsäurebestimmung dagegen, der Natur der Sache nach, weniger genau, und bezüglich der Kalkbestimmung fehlen vergleichende Untersuchungen; doch dürfte wegen der mehrfachen vorgängig nöthigen Manipulationen der dadurch erzielte Zeitgewinn kein grosser sein.

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass durch die ingeniöse Einführung der Titrirmethoden die Analyse des Harns einen wesentlichen und für die Physiologie und Pathologie sehr bedeutungsvollen Fortschritt gemacht hat.

Die Bestimmung des Albumins gibt bei sorgfältiger Beachtung aller angegebenen Cautelen meist gute Resultate, doch ist zu bemerken, dass zuweilen im Harn ein eiweissartiger Körper vor-

kömmt, der sich in seinen Eigenschaften dem Casein nähert und beim Kochen nicht gerinnt. Hier lässt dann natürlich diese Methode im Stich. — Die Bestimmung des Zuckers durch die Gährung gibt für pathologische Zwecke ganz vergleichbare Resultate, doch ist sie wegen der oben angedeuteten Verhältnisse allerdings nicht absolut genau. Wie die Fehlerquellen auf ein Minimum reducirt werden können, ist oben angegeben. Die Methode der Titrirung erfordert Vorsicht, gibt aber sehr genaue Resultate und erfordert wenige Minuten Zeit. Sie dürfte daher der ersteren vorzuziehen sein. Die Bestimmung des Ammoniaks ist nach a. jedenfalls genauer, als nach b.

§. 170.

Harn von Thieren.

Das Wesentliche, das wir über selben wissen, ist Folgendes:

Der Harn der *Carnivoren* ist klar, sauer, wird aber bald alkalisch. Er enthält grosse Mengen von Harnstoff, Harnsäure und Extractivstoffe dagegen wenig.

Der Harn der *Hunde* enthält neben Harnstoff Kynurensäure und keine Harnsäure.

Der Harn von *Schweinen* ist arm an Harnstoff, kohlensaure Alkalien sind bald vorhanden, bald fehlen sie, je nach der Beschaffenheit des Futters. Bei ausschliesslicher Kartoffelnahrung soll die Hippursäure fehlen.

Der Harn der *Herbivoren* ist trübe, lehmicht gelb gefärbt, von unangenehmem Geruch und alkalischer Reaction. Er enthält wenig Harnstoff, nur sehr selten Harnsäure, dagegen Hippursäure, kohlensaure Alkalien und kohlensaure Erden in reichlicher Menge. Phosphorsaure Salze fehlen in der Regel gänzlich.

Der Harn der *Kälber* dagegen, *so lange sie noch gesäugt werden*, ist von saurer Reaction, enthält Harnstoff, Harnsäure, Allantoin und Kreatinin, ausserdem viel phosphorsaure Salze, namentlich phosphorsaure Bittererde und Alkalien. Ein ähnliche Zusammensetzung besitzt die *Allantoisflüssigkeit.*

Der Harn der *Vögel* ist reich an Harnsäure und harnsauren Salzen. Harnstoff soll in jenem der fleischfressenden vorkommen, bei dem der pflanzenfressenden dagegen fehlen. Der Harn der *Schlangen* besteht grösstentheils aus harnsauren Alkalien und phosphosaurem Kalk.

Der Harn von *Fröschen* enthält Harnstoff, Kochsalz und phosphorsaure Kalkerde.

Der Harn der *Schildkröten:* Harnstoff, zuweilen auch Harnsäure, nebst phosphorsauren, schwefelsauren und salzsauren Salzen.

Der Harn der *Spinnen* höchst wahrscheinlich Guanin.

Der Harn der *Schmetterlinge* und *Raupen:* Harnsäure.

§. 171.

Mittlere Mengen der Harnbestandtheile bei gesunden Individuen.

	In 24 Stunden.	
Harnmenge	1667	Grms.
Spec. Gewicht	1,020	„
Feste Stoffe	67	„
Wasser	1600	„
Harnstoff	35,10	„
Harnsäure	1,1	„
Chlornatrium	14,79	„
Schwefelsäure	2,094	„
Phosphorsäure	3,732	„
Phosphorsaure Erden .	1,093	„

III.

Analyse der Milch.

§. 172.

Unter Milch versteht man bekanntlich die von den Brustdrüsen weiblicher Individuen aus der Classe der Säugethiere unter gewissen Verhältnissen abgesonderte weisse, fettreiche Flüssigkeit, welche von der Natur zur ersten Nahrung des Neugebornen bestimmt ist.

Unter normalen Verhältnissen wird die Milch nur zur Zeit der Geburt abgesondert, und erst am 4ten bis 5ten Tage nach der Geburt fängt die Secretion wirklich ausgebildeter Milch an. Vor der Geburt wird eine Flüssigkeit abgesondert, die sich von der Milch in mehreren Puncten unterscheidet. — Sowie die Zusammensetzung des Harns durch mannigfache physiologische und pathologische Verhältnisse modificirt wird, ist auch die Beschaffenheit der Milch von den verschiedensten äusseren Umständen abhängig. Vor Allem hat die Nahrung einen bestimmten Einfluss.

Sowie das Blut ist auch die Milch eine *emulsive* Flüssigkeit, in welcher einige Bestandtheile im gelösten Zustande vorhanden sind, während die sogenannten Milch- oder Butterkügelchen, darin suspendirt, der Milch die ihr eigenthümliche Färbung und Undurchsichtigkeit verleihen. *Funke,* Atl. T. 11. Fig. 1.

Die Bestandtheile der Milch, sowie ihre physicalischen Charactere sind bei allen Säugethieren im Wesentlichen dieselben, und die Unterschiede zwischen den einzelnen Milchsorten sind theils quantitative, theils mehr unwesentliche, auf Geschmack, Geruch und Farbennuancen bezügliche.

§. 173.

Physicalische Charactere der Milch.

Die Farbe der Milch ist in der Regel bläulich weiss, rein weiss, gelblich weiss, ihr Geschmack mehr, oder minder angenehm süsslich, ihr Geruch eigenthümlich, aber gewöhnlich nicht unangenehm. Die Milch ist vollkommen undurchsichtig, welche Eigenschaft von den in ihr suspendirten Butterkügelchen abhängt, von wässrig-öliger Consistenz und einem specifischen Gewichte, welches zwischen 1018 — 1045 schwanken kann. Ueberlässt man frische

Milch sich selbst, so bildet sich nach einigem Stehen an ihrer Oberfläche eine mehr oder minder mächtige gelbe Schichte: der sogenannte *Rahm*, welcher aus den Butterkügelchen besteht, die wegen ihres geringen specifischen Gewichts an die Oberfläche steigen und sich hier ansammeln. Die unter dem Rahm befindliche Flüssigkeit besitzt eine mehr wässrige Consistenz und eine bläuliche Farbe.

Ueberlässt man frische Milch an einem ruhigen Orte längere Zeit sich selbst, so erfolgt das sogenannte Dickwerden, oder die Coagulation der Milch. Die Milch scheidet sich dabei in eine gallertige leberartige Masse und eine säuerliche, grünliche, dünne Flüssigkeit: die *Molken*. Ueber die Ursache dieser Gerinnung, welche durch die Ausscheidung des Caseins bedingt ist, vgl. §. 22. Die Molken enthalten hauptsächlich die Salze der Milch, Milchsäure, Zucker und eine geringe Quantität Casein aufgelöst (Zieger). Die Milchkügelchen, deren microscopische Charactere hier als bekannt vorausgesetzt werden müssen, bestehen aus dem Fett der Milch (der Butter) und wahrscheinlich aus einer caseinartigen Hülle. Vgl. *Funke*, Atl. T. XI. Fig. 1.

§. 174.

Bestandtheile der Milch.

Organische Stoffe: Casein, vgl. §. 22.; Milchzucker, vgl. §. 46.; Fett (Milchkügelchen), vgl. §. 86. Extractivstoffe.

Anorganische Salze: Kali, Natron, Kalkerde, Bittererde, — gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, ausserdem geringe Mengen von Eisenoxyd und Kieselerde. — Wasser.

Der phosphorsaure Kalk findet sich in der Milch als solcher in relativ sehr bedeutender Menge.

Die Eigenschaften der wesentlichen organischen Bestandtheile der Milch sind bereits im ersten Theile erörtert. Das Butterfett, oder die Butter ist ein Gemenge von margarinsaurem, butterölsaurem, buttersaurem, caprin- und capronsaurem Lipyloxyd. Nach *Heintz* ein Gemenge von oleinsaurem, capronsaurem, caprylsaurem, caprinsaurem, myristinsaurem, palmitinsaurem, stearinsaurem und butinsaurem Lipyloxyd; doch ist zu bemerken, dass sich diese Angacen nur auf die Butter der Kuhmilch beziehen.

§. 175.

Allgemeines chemisches Verhalten der normalen Milch.

Die Reaction der Frauenmilch ist meist alkalisch, selten neutral, die Milch der Kühe häufig sauer, die Milch der Fleischfresser immer sauer. Durch Kochen wird die Milch, mit Ausnahme der (sauren) Hundemilch, nicht coagulirt, überzieht sich aber während

des Kochens mit einer weissen Haut (Milchhaut), die weggenommen sich beständig wieder erneuert. Sie wird durch alle Säuren coagulirt, mehrere derselben, insbesondere Essigsäure und Weinsäure, lösen aber im Ueberschuss zugesetzt, den entstandenen Niederschlag (Casein) wieder auf. Alle diese Niederschläge durch Säuren entstehen aber in der Milch nur, wenn die Säure in einem grösseren Verhältnisse hinzukömmt, als der Menge des vorhandenen mit dem Casein verbundenen Alkali entspricht (§. 22.). Wird die Säure vorsichtig, d. h. nur bis zur Neutralisation zugesetzt, so bleibt das von seinem Alkali getrennte Casein in Lösung, wahrscheinlich mittelst der Salze der Milch. Wird frische Milch mit einem Ueberschusse von Chlornatrium oder Salpeterlösung versetzt und einige Zeit stehen gelassen, so tritt die Milchsäurebildung wohl ein, aber es bildet sich kein Caseincoagulum; kocht man aber die auf diese Weise flüssig erhaltene Milch, so gerinnt sie grobflockig, wie eine concentrirte neutrale Albuminlösung. In saurer Milch wird stets durch Erhitzen der Molken ein flockiges Coagulum erhalten.

Die in der ersten Zeit der eingetretenen Secretion vor der Geburt abgesonderte Flüssigkeit ist von fertig gebildeter Milch verschieden. Sie ist arm an Fett und Zucker, enthält Albumin und ziemlich viele Salze. Die gleich nach der Geburt secernirte Flüssigkeit, das *Colostrum*, ist seifenwasserartig, enthält Albumin, ist gelblich und wird sehr bald sauer. Bei der microscopischen Untersuchung findet man granulirte Zellen: die sogenannten *Colostrumkörperchen.*

Funke, Atl. T. XI. Fig. 2.

§. 176.

Nicht constante, meist nur bei pathologischen Zuständen in der Milch vorkommende Stoffe.

Morphologische abnorme Bestandtheile.

1) Epithelialzellen und Schleimkörperchen; 2) Faserstoffgerinnsel; 3) Blutkörperchen (letztere beiden Stoffe bei bluthaltender Milch); 4) Infusorien und niedere Pflanzen (blaue Milch): *Vibrio cyanogenus* und *Byssus.*

Chemische abnorme Bestandtheile.

1) Milchsäure (bei der Milchgährung); 2) Albumin; 3) Hämatin; 4) Gallenfarbstoff; 5) Harnstoff; 6) Schleim.

Die Gegenwart der organisirten Stoffe wird durch das Microscop erkannt; die Milchsäure gibt sich schon durch die saure Reaction in der Regel zu erkennen; wie sie und die übrigen Stoffe nachgewiesen werden, ist im ersten Theile angegeben. Albumin ist im Colostrum stets vorhanden, Gallenfarbstoff wurde bei intensivem Icterus, Harnstoff bei *Brightischer* Krankheit beobachtet.

Von aussen eingeführt sollen sich Jodkalium, die Salze von Eisen, Zink und Wismuth, Indigo und Riechstoffe in der Milch wieder finden.

§. 177.
Untersuchung der Milch.

Die chemische Untersuchung der Milch kann entweder die qualitative Ermittelung der in ihr normal, oder pathologisch vorkommenden Bestandtheile, oder die Gewichtsbestimmung derselben und somit die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der Milch zum Zwecke haben.

Die qualitative Untersuchung der Milch muss übrigens der quantitativen stets vorangehen. Der dabei einzuhaltende Gang ist derselbe, wie der bei der Untersuchung des Harns angegebene. Man beginnt mit der Prüfung der physicalischen Charactere, geht dann zu jener der allgemeinen chemischen Eigenschaften, zur Bestimmung des specifischen Gewichts über, und schliesst mit der Prüfung auf ungewöhnliche Bestandtheile.

Wie man bei letzterer zu verfahren hat, ist bereits im ersten Theile bei den betreffenden Stoffen angegeben.

§. 178.
Quantitative Analyse der Milch.

Sie zerfällt in die Ausführung der Analyse selbst und in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

§. 179.
I. Methode von *Haidlen.*

Erfordernisse sind: Porzellanschalen, Glühschälchen, Glaskölbchen, einfache und doppelte Weingeistlampen, Luft- und Wasserbad etc. und *gebrannter fein gepulverter Gyps.*

§. 180.
Ausführung der Analyse.

1. *Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.*

15—20 Grammes Milch werden in einer tarirten Porzellanschale genau abgewogen und in selbe eine genau gewogene Menge fein gepulverten, gebrannten und vollkommen trocknen Gypses*) eingetragen. Auf 15 Grm. Milch nehme man 3 — 4 Grm. Gyps. Man erhitze die Milch sammt Gyps über der einfachen Weingeistlampe zum Sieden und trockne dann im Wasserbade, zuletzt im Luftbade vollständig ein. Findet kein Gewichtsverlust mehr statt,

*) Solchen Gyps bereitet man sich in grösserer Menge und hält ihn vorräthig. Man befeuchtet gebrannten Gyps mit Wasser, reibt die hartgewordene Masse zu feinem Pulver und trocknet alsdann so lange im Luftbade bei 110°, als noch Gewichtsabnahme stattfindet. Man bewahrt den so präparirten Gyps in einem vollkommen trocknen und luftdicht verschliessbaren Glase an einem trocknen Orte auf. Der Gypszusatz zur Milch hat den Zweck, das Trocknen und Pulvern des Rückstandes zu erleichtern und das Casein unlöslich zu machen.

so wägt man genau und erhält nach Abzug des Gewichts des angewandten Gypses vom Gesammtrückstand das Gewicht der festen Stoffe der Milch. Der Gewichtsverlust, welchen die Milch durch Abdampfen und Trocknen erlitten hat, wird als Wasser in Rechnung gebracht.

2. *Bestimmung der Butter.*

Den unter 1. erhaltenen Rückstand pulvert man so fein wie möglich und wägt einen Theil davon in ein tarirtes Glaskölbchen. In selbem wird das Pulver so lange mit kleinen Mengen Aethers ausgezogen, als selber noch etwas aufnimmt. Ist diess nicht mehr der Fall, so lässt man absetzen, giesst den Aether möglichst vollständig und klar ab, verdunstet den noch rückständigen im Sand- oder Wasserbade und trocknet das Glaskölbchen sammt Rückstand im Luftbade bei 110° so lange, als noch Gewichtsabnahme stattfindet. Man wägt, zieht das erhaltene Gewicht des Kölbchens und seines Inhalts von dem vor dem Ausziehen mit Aether gefundenen des Kölbchens und Inhalts ab und erhält als Differenz das Gewicht der Butter. Mit anderen Worten: der Gewichtsverlust, welchen das Milchpulver durch Extraction mit Aether erleidet, ist gleich dem Gewicht der Butter.

Zur Controle kann man die ätherischen Auszüge verdampfen und die Rückstände wägen, auch sie entsprechen dem Buttergehalte.

3. *Bestimmung des Milchzuckers und der löslichen Salze.*

Der im Glaskölbchen enthaltene Rückstand wird, nachdem er mit Aether erschöpft, getrocknet und gewogen worden, mit Spiritus von 0,85 so lange behandelt, als selber noch etwas aufnimmt. Ist die Extraction beendet, so lässt man absetzen, giesst den Weingeist möglichst vollständig und klar ab, trocknet und wägt wie oben.

Der Gewichtsverlust gibt den Milchzucker und die in Weingeist löslichen Salze der Milch.

4. *Bestimmung des Caseins und der unlöslichen Salze.*

Das, was nach der Extraction mit Weingeist noch im Kölbchen zurückbleibt, ist Casein, Gyps und unlösliche Salze der Milch. Zieht man von diesem Rückstande das Gewicht des in ihm enthaltenen Gypses ab, das man durch einen einfachen Ansatz leicht finden kann, so erhält man das Gewicht des Caseins mit unlöslichen Salzen.

5. *Bestimmung der feuerbeständigen Salze.*

15—20 Grm. Milch wägt man in einer tarirten Porzellanschale ab, verdampft im Sandbade zur Trockne, bringt den Rückstand in ein gleichfalls genau gewogenes Porzellanglühschälchen, und erhitzt über der *Berzelius'schen* Lampe bis zur vollständigen

Verbrennung der Kohle. Man lässt über Schwefelsäure, oder im Chlorcalciumbade abkühlen und wägt. Nach Abzug des Schälchens erhält man das Gewicht der feuerbeständigen Salze. Den gewogenen Aschenrückstand behandelt man nun so lange mit heissem destillirtem Wasser, als selbes noch etwas aufnimmt, bringt das Ungelöste auf ein kleines feines Filter, dessen Aschengehalt man kennt, wäscht auf selbem noch mit heissem Wasser nach, trocknet und glüht im tarirten Platintiegel. Nach Abzug des Gewichts des Tiegels und der Filterasche erhält man das Gewicht der unlöslichen Salze; zieht man diese vom Gesammtgewicht der Asche ab, so erhält man die Menge der löslichen Salze.

Will man endlich das Casein von den unlöslichen Salzen getrennt anführen, so zieht man von dem in 3. erhaltenen Rückstande, von welchem das Gnwicht des Gypses bereits abgezogen ist, die unlöslichen direct gefundenen Salze ab und erhält nun das Gewicht des Caseins allein.

§. 181.

Berechnung der Analyse.

Für die Erläuterung der Berechnung der durch die Analyse erlangten Resultate, welche bei der Methode von *Haidlen* durch den Gypszusatz etwas complicirter wird, mag folgendes Beispiel genügen.

1. *Bestimmung der festen Stoffe und des Wassers.*

Platintiegel mit Gyps:	18,317	Grm.
Tiegel:	15,360	„
	2,957	Gyps.
Porzellanschale mit Milch:	48,778	Grm.
Schale:	31,106	„
	17,672	Milch.

Mit der obigen Menge Gyps zur Trockne verdampft gab diese Milch einen Rückstand, welcher wog:

Schale mit Rückstand:	37,199	Grm.
Schale:	31,106	„
	6,093	Rückstand mit Gyps,
davon ab Gyps:	2,957	
bleiben:	3,136	Rückstand.

17,672 : 3,136 = 1000 : x = 177,45 feste Stoffe.

1000 — 177,45 = 822,55 Wasser in 1000 Th. Milch.

2. *Bestimmung der Butter.*

Kölbchen mit Milchpulver:	12,980	Grm.
Kölbchen:	8,750	„
	4,230	Milchpulver.

Nach der Extraction mit Aether wog

Kölbchen mit Milchpulver: 11,896 Grm.

Das frühere Gewicht war: 12,980 Grm.
davon ab: 11,896 „

bleiben: 1,084 Grm. Butter.

In 6,093 Milchrückstand sind 2,957 Gyps enthalten, wie viel in 4,23 Milchrückstand?

6,093 : 2,957 = 4,23 : x = 2,053 Gyps,
4,230 — 2,053 = 2,177 Milchrückstand.

Wenn in 2,177 Milchrückstand 1,084 Butter sind, wie viel in 177,45 (dem Rückstand von 1000 Th. Milch)?

2,177 : 1,084 = 177,45 : x = 88,36 Butter in 1000 Th. Milch.

3. *Bestimmung des Milchzuckers und der löslichen Salze.*

Das Kölbchen mit Inhalt wog nach der Extraction mit Weingeist: 11,362 Grm.

Das frühere Gewicht war: 11,896 Grm.
davon ab: 11,362 „

bleiben: 0,534 für Milchzucker und lösl. Salze.

2,177 : 0,534 = 177,45 : x = 43,52 Milchzucker und lösliche Salze in 1000 Th. Milch.

4. *Bestimmung des Caseins und der unlöslichen Salze.*

Das Kölbchen mit Inhalt wog nach der Extraction mit Weingeist: 11,363
Kölbchen: 8,750

2,613 Casein, unlösliche Salze und Gyps.

Der Gyps beträgt: 2,053 Grm.
2,613 Grm.
davon ab: 2,053 „

0,560 Casein und unlösliche Salze.

2,177 : 0,560 = 177,45 : x = 45,58 Casein und unlösl. Salze in 1000 Th. Milch.

5. *Bestimmung der feuerbeständigen Salze.*

Porzellanschale mit Milch: 43,53 Grm.
Schale: 26,43 „

17,10 Milch.

Porzellanglühschälchen mit Asche 11,582 Grm.
Schälchen 11,441 „

0,141 Asche.

Platintiegel mit unlöslichen Salzen und Filterasche:
18,430 Grm.
Filterasche mit Platintiegel 18,357 „
0,073 unlösliche Salze.

Man hat daher folgende Ansätze:

17,10 : 0,141 = 1000 : x = 8,24 Summe der Salze in 1000 Th. Milch.

17,10 : 0,073 = 1000 : x = 4,26 unlösliche Salze.

8,24 — 4,26 = 3,98 lösliche Salze.

§. 182.

Zusammenstellung der Resultate.

In 1000 Th. Milch sind enthalten:

Wasser	822,55
Feste Stoffe	177,45
Casein und unlösliche Salze	45,58
Butter	88,36
Milchzucker und lösl. Salze	43,51
	1000,00

In 1000 Th. dieser Milch sind feuerbeständ. Salze 8,24
davon: lösliche 3,98
unlösliche 4,26

oder:

Wasser	822,55
Feste Stoffe	177,45
Casein	41,32
Butter	88,36
Milchzucker	39,53
Lösliche Salze	3,98
Unlösliche	4,26
	1000,00

Das specifische Gewicht der Milch wird gewöhnlich an die Spitze der Analyse zu den physicalischen Characteren gestellt. In unserem Falle mag es 1028,2 betragen.

§. 183.

II. Methode von *Scherer — Dumas.*

Diese Methode unterscheidet sich von der vorigen hauptsächlich dadurch, dass der Gypszusatz wegfällt und das Casein durch einige Tropfen Essigsäure unlöslich gemacht wird.

Die Erfordernisse sind mit Ausnahme des Gypses dieselben, wie bei der vorigen Methode.

§. 184.

Ausführung der Analyse.

1. *Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.*

Sie geschieht einfach dadurch, dass man eine gewogene Menge Milch in einer tarirten Porzellanschale im Wasserbade, oder besser in Vacuo über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und den Rückstand wägt; er ist gleich den festen Stoffen der Milch. Die Menge des Wassers ergibt sich aus dem Gewichtsverlust.

2. *Bestimmung der Butter.*

Eine gewogene Menge des fein gepulverten Milchrückstandes wird in einem tarirten Glaskölbchen so lange mit Aether digerirt,

als dieser noch etwas aufnimmt. Durch Wägen des Rückstandes, oder Verdampfen der ätherischen Auszüge und Wägen der Rückstände der letzteren erhält man das Gewicht der Butter.

3. *Bestimmung des Milchzuckers und der löslichen Salze.*

Der in 2 erhaltene in Aether unlösliche Rückstand wird mit Wasser, dem einige Tropfen *Essigsäure* zugesetzt sind, kochend vollkommen ausgezogen und der wässrige Auszug in einer tarirten Porzellanschale im Wasser-, zuletzt im Luftbade bei 100⁰ zur Trockne gebracht. Das Gewicht des Rückstandes ist = dem Gewicht des Milchzuckers, der löslichen Salze und Extractivstoffe.

4. *Bestimmung des Käsestoffs und der unlöslichen Salze.*

Der Rückstand von der Behandlung des Milchpulvers mit Aether und essigsäurehaltigem Wasser wird bei 100⁰ im Luftbade getrocknet und gewogen. Er ist = dem Gewicht des Caseins und der unlöslichen Salze.

5. *Bestimmung der feuerbeständigen Salze.*

Sie wird so ausgeführt wie bei der vorigen Methode §. 180. angegeben.

Scherer hat vor *Dumas* eine ähnliche Methode der Analyse der Milch angegeben. Die Unterschiede derselben werden leicht aus folgenden Angaben ersehen werden können.

Nach *Scherer* wird eine gewogene Menge Milch zur Bestimmung der festen Stoffe und des Wassers verwendet. Durch Einäschern des bei dieser Bestimmung erhaltenen Rückstandes erhält man die Menge der feuerbeständigen Salze.

Eine andere gewogene Quantität Milch wird im Wasserbad bis nahe zur Trockne verdampft, sodann mit 1—2 Tropfen Essigsäure vermischt, wodurch das Casein in den nachfolgenden Menstruis unlöslich wird, sodann mit Aether, um die Butter, und mit Wasser, um Milchzucker, Extractivstoffe und Salze zu entfernen, behandelt. Die erhaltenen Auszüge werden trocken gewogen und dann, um die Salze derselben abzuziehen, verbrannt. Der Rückstand ist Casein.

§. 185.

Berechnung der Analyse.

Sie ist im Wesentlichen dieselbe, wie bei der vorigen Methode, und daher ein besonderes Beispiel nicht nöthig.

§. 186.

Bemerkungen über die Methode der Milchanalyse.

Die beiden angegebenen Methoden der Milchanalyse geben sehr gute Resultate und zeichnen sich durch reinliche Ausführung aus. Bei der zweiten Methode hat man sich vor einem Ueberschuss von Essigsäure zu hüten, indem dadurch ein Theil des Ca-

seins wieder aufgelöst und das Ganze so breiig-molkig wird, dass alle ferneren Bestimmungen dadurch unreinlich und ungenau werden. Das Verdampfen der Milch in Vacuo, wo es die Verhältnisse gestatten, ist bei der zweiten Methode desshalb anzurathen, weil sich bei Anwendung von Wärme der Rückstand gegen das Ende immer etwas bräunt, was einer beginnenden Zersetzung zugeschrieben werden muss.

§. 187.

Normale Zusammensetzung einiger Milchsorten.

Menschliche Milch. Spec. Gew. 1030—1034.

	Colostrum.	Milch 4 T. n. d. Geb.	9 T.	12 T.	im Mittel.
Wasser	828,0	879,848	885,818	905,809	891,0
Feste Stoffe	172,0	120,152	114,182	94,191	109,0
Albumin	40,0	Casein. 35,333	36,912	29,111	33,7
Butter	50,0	42,968	35,316	33,454	37,1
Milchzucker	70,0	41,135	42,979	31,537	38,5
Salze	3,1	2,095	1,691	1,939	1,9

Kuhmilch. Spec. Gew. 1026—1032. *Ziegenmilch.* Spec. Gew. 1028—1036.

	Maximum.	Minimum.	Ziegenmilch (Mittel aus 5 Analysen.)
Wasser	861,0	823,0	851,54
Feste Stoffe	177,0	139,0	148,46
Casein	72,0	67,0	42,45
Butter	55,0	38,0	66,87
Milchzuck. u. Extr.	51,0	28,0	39,14
Salze	13,0	6,1	8,74

IV.

Analyse der Galle.

§. 188.

Die Galle, das Secret der Leber, beim Menschen und bei vielen anderen Thieren sich in einem eigenen Behälter: der Gallenblase ansammelnd, ist eine sehr complexe thierische Flüssigkeit, deren äussere Charactere und gewisse Grundeigenschaften zwar bei den verschiedenen Thierclassen im Wesentlichen viele Uebereinstimmung zeigen, über deren eigentliche chemische Constitution man aber trotz umfassender und zahlreicher Untersuchungen sich noch keineswegs vollkommen einigen konnte. Zudem beziehen sich die ausführlicheren und gründlicheren Beobachtungen nur auf die Galle des Ochsen, des Menschen und des Schweines, endlich ist die Galle eine so leicht zersetzbare Flüssigkeit, die schon innerhalb des lebenden Organismus mannigfache Umwandlungen zu erleiden scheint, dass die Beantwortung der Frage, welche Bestandtheile der frischen Galle angehören und welche als Zersetzungsproducte anzusehen sind, ungemein schwierig wird.

In diesem Abschnitte kann daher von einer Analyse der Galle nur in dem Sinne die Rede sein, als daselbst die Methoden angegeben werden sollen, die Gewichtsbestimmung derjenigen Gallenbestandtheile auszuführen, die als constante, unter allen Umständen vorhandene anzusehen sind, während die *Gallensäuren*, die der Zersetzung am meisten unterworfenen Bestandtheile, collectiv bestimmt werden.

§. 189.

Physicalische Charactere der Galle.

Die Farbe der Galle ist gelb, grünlich, schön grün (bei den Vögeln), braungrün (Ochsengalle), endlich gelbbraun, oder theerartig schwarz. Ihre Farbe wechselt namentlich beim Menschen vom Blassgelben bis zum Schwarzen und passirt innerhalb dieser Gränzen durch alle Farbennuancen. Auch ihre Consistenz ist sehr verschieden; im Allgemeinen fadenziehend und beim Umschütteln seifenwasserartig schäumend, ist sie zuweilen vollkommen theerartig (beim Menschen), zuweilen aber auch wieder sehr dünnflüssig. Demgemäss schwankt natürlich auch ihr specifisches Gewicht. Das

mittlere specifische Gewicht der Menschengalle dürfte innerhalb der Gränzen 1026—32 liegen. Der Geruch der Galle ist ein eigenthümlich-bitterlicher, welcher bei der Ochsengalle mit einem gewissermassen aromatischen gepaart ist, während bei der Menschengalle dieser aromatische Beigeruch fehlt. Ihr Geschmack ist stark und nachhaltig bitter, bei der Ochsengalle gepaart mit einem süsslich-aromatischen Nachgeschmack, ihre Reaction auf Pflanzenpapiere *im frischen Zustande neutral*, oder höchstens sehr *schwach alkalisch*. Sie enthält keine wesentlichen Formbestandtheile; die Epithelien und feinkörnigen Molecule, welche sich bei längerem Stehen aus ihr absetzen, gehören den Ausführungsgängen und den Gallenwegen an. Sedimente von Cholestearin bilden sich in seltenen Fällen in der Menschengalle. Wird die Galle unter Luftzutritt längere Zeit sich selbst überlassen, so geht sie eine eigenthümliche Zersetzung ein: die Gallengährung, die auch ihre physicalischen Charactere modificirt; sie wird missfarbig, es bilden sich an ihrer Oberfläche sich immer wieder erneuernde infusorielle Häutchen, ihr Geruch wird stinkend, ihre Reaction alkalisch und es zeigen sich unter dem Microscop Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

§. 190.

Bestandtheile der Galle.

Bestandtheile der *frischen* normalen Galle:

Wasser.

Organische Stoffe: Glykocholsaures Natron, Taurocholsaures Natron — Eigentlich-wesentliche Gallenbestandtheile.

Gallenfarbstoff — Bilifulvin und Biliverdin Modificationen desselben.

Fette: Elain und Margarin.

Cholestearin.

Gallenblasenschleim.

Anorganische Stoffe: Kali, Natron, Kalkerde, Bittererde — gebunden an Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, ausserdem geringe Mengen von Eisenoxyd, Mangan, Kieselsäure, Kohlensäure (in der Asche viel) — Wasser.

Als Zersetzungsproducte der Galle sind anzusehen:

Choloidinsäure
Cholalsäure
Dyslysin
Taurin
Glykocoll

Eigentliche Fäulnissproducte:
Ammoniak
Schweflige Säure
Flüchtige Säuren
Schwefelsaures Natron
Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Die frische Galle besteht sonach aus den Natronsalzen zweier Säuren, von denen die eine schwefelfrei (Glykocholsäure) und die andere schwefelhaltig (Taurocholsäure) ist, aus einem eigenthümlichen Farbstoff, Fetten, Cholestearin, Gallenblasenschleim, mineralischen Salzen und Wasser. Die beiden so eben angeführten Gallensäuren: die eigentlich wesentlichen Bestandtheile der Galle, können als *gepaarte Verbindungen* angesehen werden, und zwar einer einzigen stickstofffreien Säure: der *Cholalsäure* mit Taurin einerseits (Taurocholsäure) und mit Glykocoll andrerseits (Glykocholsäure) [§§. 94., 103. und 104.]. Die Galle der verschiedenen Thierclassen scheint im Wesentlichen eine ähnliche Zusammensetzung zu besitzen, fast überall nämlich aus gepaarten Glykocoll- und Taurinverbindungen zu bestehen. Die Schweinegalle enthält eine eigenthümliche, harzartige, zugleich aber stickstoffhaltige Säure: die *Hyocholinsäure* (§. 105), wahrscheinlich eine gepaarte Verbindung einer stickstofffreien Säure: der Hyocholalsäure mit Glykocoll. Dagegen scheint in der Schlangengalle nur Taurocholsäure und namentlich keine Glykocholsäure enthalten zu sein, somit dieselbe nur aus einer gepaarten Taurinverbindung zu bestehen.

§. 191.

Allgemeines chemisches Verhalten der Galle.

Normale Galle, wie bereits erwähnt, neutral oder sehr schwach alkalisch, gerinnt nicht beim Kochen, zeigt aber während des Abdampfens eine ähnliche Erscheinung wie die Milch, sie überzieht sich nämlich mit einer Haut, die sich nach dem Abnehmen wieder erneuert. Wird die frische Galle mit Alcohol, oder Essigsäure vermischt, so scheidet sich ein mehr oder weniger durch Gallenfarbstoff tingirter Schleim ab; die durch Alcohol von Schleim befreite frische Galle aber wird mit Ausnahme jener der Schweine durch Essigsäure und andere organische Säuren nicht gefällt. Die von Schleim befreite Galle setzt aber auf Zusatz von Salz- und Schwefelsäure einen harzartigen Körper ab, der in Wasser sich wieder löst. Vermischt man die Galle mit wenig Schwefelsäure und überlässt sie in gelinder Wärme einige Zeit der Ruhe, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit feinen Krystallen, die aus Talgsäure und Margarinsäure (bei der Ochsengalle) bestehen sollen. Der durch Ausziehen mit Alcohol von Schleim befreite Gallenrückstand lässt sich durch Knochenkohle vollständig entfärben und gibt mit Aether einen pflasterartigen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen in sternförmig gruppirte weisse Nadeln verwandelt. Dampft man dagegen die alcoholische Lösung bis zur Trockne ab, so bleibt ein weisser amorpher Rückstand, der in Wasser und Alcohol vollkommen löslich ist, an Aether aber nur geringe Mengen von Fett und Cholestearin abgibt. Auch dieser Rückstand verwandelt sich, wenn er bei 110 — 120° getrocknet worden ist, beim Uebergiessen mit Aether nach einiger Zeit in seidenglän-

zende Krystallnadeln (Gemenge von cholsaurem und choleinsaurem Natron).

Setzt man zur Galle Bleizuckerlösung, so entsteht ein anfangs schleimiger gefärbter Niederschlag, der sich bei ruhigem Stehen sehr zusammenzieht; er besteht aus Schleim, Farbstoff und cholsaurem Bleioxyd. Das Filtrat reagirt sauer und gibt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag: basisch cholsaures und choleinsaures Bleioxyd, der bald pflasterartig wird, und die hievon abfiltrirte Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Ammoniak von Neuem einen geringen Niederschlag, und es bleibt ein kleiner Theil der organischen Substanz der Galle in Lösung. Alle bis jetzt untersuchten Gallen zeigen die *Pettenkofer'sche* Gallenreaction. (Vgl. §. 106.)

Wird Galle mit Salzsäure gekocht, so zerfällt sie in *Choloidinsäure, Taurin und Ammoniak*, erstere verwandelt sich nach sehr langem Kochen in eine unlösliche harzartige Substanz: das *Dyslysin.* Durch Behandlung mit Alkalien liefert sie *Cholalsäure.* Durch die Fäulniss: die Gallengährung werden dieselben Zersetzungsproducte erhalten: Choloidinsäure, Cholalsäure, Taurin und wahrscheinlich als secundäres Zersetzungsproduct des Glykocolls Ammoniak. Wird die Fäulniss länger unterhalten und beobachtet, so zerfällt endlich auch das Taurin und zwar in schwefelsaures Natron und schweflig- oder unterschweflig-saure Verbindungen. Auch flüchtige Säuren werden während der Fäulniss der Galle gebildet, namentlich Essig- und Baldriansäure. Auch während des Lebensprocesses wird auf seinem Wege durch den Darmcanal ein grosser Theil der Galle in Choloidinsäure, Dyslysin und Ammoniak verwandelt (*Frerichs*). Die Eigenschaften der wichtigeren der in der Galle aufgefundenen chemischen Verbindungen wurden bereits im ersten Theile abgehandelt.

Der Gallenblasenschleim kömmt in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Schleim der übrigen Schleimhäute überein.

§. 192.

Abnorme Bestandtheile der Galle.

1) Albumin; 2) Harnstoff (nach Nierenexstirpation, bei Cholera, bei Brightischer Krankheit); 3) Milchsäure?; 4) veränderter krystallisirbarer smaragdgrüner Farbstoff: Erythrogen *Bizio's*; 5) Schwefelammonium; 6) Blut und Eiter.

Die in der Gallenblase vorkommenden *Gallensteine* werden an anderem Orte besprochen werden.

Von aussen eingeführt fanden sich in der Galle wieder:

1. Kupfer
2. Antimon
3. Arsenik.

Ihren Nachweis lehrt die analytische Chemie und Toxicologie.

§. 193.

Untersuchung der Galle.

Da man eine Untersuchung der Galle in der Regel nur nach dem Tode des betreffenden Individuums vornehmen kann, so ist vor Allem zu bemerken, dass man sich die Galle dadurch verschafft, dass man die Gallenblase von der Leber trennt, dann an ihrem Halse unterbindet, nun dieselbe durch einen Schnitt an ihrem Grunde mit der Scheere öffnet und die Galle in eine darunter gestellte Porzellanschale, oder ein Cylinderglas abfliessen lässt, wobei man ihren Abfluss durch gelindes Drücken und Streichen befördert. Man prüft sodann ihre physicalischen und microscopischen Charactere, stellt, wo es nöthig scheint, die qualitativ-chemische Untersuchung auf ungewöhnliche Bestandtheile an, und schreitet zur

§. 194.

Quantitativen Analyse.

Sie zerfällt in die Ausführung und in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

§. 195.

Ausführung.

1 *Bestimmung der Gesammtmenge der in der Gallenblase vorhandenen Galle.*

Sie geschieht, indem man die Galle aus der Gallenblase auf die oben angegebene Weise in ein darunter gestelltes *gewogenes* Cylinderglas abfliessen lässt und wägt.

Nach Abzug des Gewichtes des Glases erhält man jenes der Galle.

2. *Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe im Allgemeinen.*

Eine gewogene Quantität Galle, etwa 15—18 Grm., wird in einem genau gewogenen Porzellanschälchen zuerst im Wasser- oder Sandbade abgedampft und dann der Rückstand so lange bei 110—120° im Luftbade getrocknet, bis er bei wiederholten Wägungen keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Man notirt das Gewicht, zieht davon das Gewicht der Schale ab, und erhält das Gewicht der festen Stoffe im Allgemeinen, welche als solche in Rechnung gebracht werden. Der Gewichtsverlust, welchen die Galle durch das Abdampfen und Trocknen erlitten hat, ist = dem Gewicht des Wassers.

3. *Bestimmung der Fette.*

Der in 1. erhaltene vollkommen trockne Gallenrückstand wird in einem erwärmten Mörser zu feinem Pulver zerrieben, ein Theil davon in ein genau gewogenes Glaskölbchen gebracht, und durch Wägung desselben sammt dem Gallenpulver nach Abzug des Gewichts des Kölbchens jenes des Gallenpulvers erhalten. Man zieht

nun letzteres im Glaskölbchen so lange mit kochendem Aether aus, bis ein Tröpfchen des letzteren auf einem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand mehr hinterlässt, lässt dann absetzen, giesst den letzten Aether zu dem Uebrigen und verdunstet die gesammelten ätherischen Auszüge in einem gewogenen ziemlich hochwandigen Becherglase. Der Rückstand ist = dem Gewicht der Fette und des Cholestearins, kann aber möglicher Weise auch gewisse in Aether lösliche Zersetzungsproducte der Galle enthalten. Er muss daher mit wässrigem Weingeist behandelt, und der weingeistige Auszug ebenfalls abgedampft werden. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser zu wägen, und von dem Rückstand des Aetherauszuges vor der Berechnung der Fette abzuziehen.

4. *Bestimmung des Gallenblasenschleims.*

Der von Fett befreite, im Glaskölbchen befindliche Gallenrückstand wird so lange mit kochendem starkem Weingeist behandelt, als derselbe noch etwas aufnimmt, die alcoholischen Auszüge durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, und endlich der vollkommen erschöpfte Rückstand auf selbes gebracht, mit heissem Alcohol ausgewaschen, getrocknet (bei 100°) und gewogen. Nach Abzug des bekannten Gewichts des Filters erhält man jenes des Schleims mit etwas Farbstoff.

5. *Bestimmung des cholsauren und choleinsauren Natrons.*

Das in 4. erhaltene alcoholische Filtrat verdunstet man in einer gewogenen Porzellanschale und trocknet den Rückstand so lange im Luftbade bei 120°, als derselbe noch an Gewicht abnimmt. Man wägt, und erhält nach Abzug des Gewichts der Porzellanschale jenes des chol- und choleinsauren Natrons mit Farbstoff.

6. *Bestimmung der feuerbeständigen Salze.*

Man verwendet dazu einen Theil des in 2. erhaltenen Gallenrückstandes, wenn man eine genügende Menge Galle eingedampft hat, um aus einem Theil des Rüskstandes eine wägbare und namentlich weiter zerlegbare Menge Asche zu erhalten. Ist diess jedoch nicht der Fall und hat man überhaupt hinreichendes Material, so dampft man eine gewogene Menge Galle eigens für die Bestimmung der feuerbeständigen Salze zur Trockne ab und verfährt bei der Einäscherung des Rückstandes in beiden Fällen gerade so, wie beim Blut und Harn angegeben. Auch die Trennung der Salze in lösliche und unlösliche, sowie ihre weitere Scheidung geschieht in gleicher Weise.

Eine unvollkommenere, jedoch in solchen Fällen vielleicht anzuwendende Methode, wo die Menge des Materials zu genaueren Bestimmungen zu gering ist, ist die, dass man die gewogene Galle in einem Becherglase so lange mit starkem Weingeist unter Umschütteln vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird nach ungefähr 12 Stunden, während welcher

Zeit sich gewöhnlich noch etwas Schleim abscheidet, auf einem bei 100 oder 110° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Alcohol gut ausgewaschen, bei 110° getrocknet, gewogen und nach Abzug des Filters als Schleim mit Farbstoff in Rechnung gebracht. Das alcoholische Filtrat wird vollkommen zur Trockne gebracht, der Rückstand dem Gewicht nach bestimmt und als cholsaures-choleinsaures Natron mit Fett berechnet. Zieht man die Gewichtssumme des Schleims und choleinsauren + cholsauren Natrons auf 100 oder 1000 berechnet von 100 oder 1000 ab, so erhält man die Menge des Wassers.

Die quantitative Bestimmung der Salze könnte man bei hinreichendem Material mit einer eigenen Quantität Galle vornehmen und die Fette vom cholsauren etc. Natron durch Aether trennen.

§. 196.

Berechnung der Analyse.

Beispiel:

Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.

Schale mit Galle . . . . . 35,47 Grm.
Schale . . . . 26,24 „

9,23 Gale.

Schale mit Rückstand: 27,539
Schale: 26,240

1,299 Rückstand.

9,23 : 1,299 = 100 : x = 14,08 feste Stoffe in 100 Theilen Galle.

100 — 14,08 = 85,92 Wasser in 100 Th. Galle.

2. *Bestimmung der Fette.*

Glaskölbchen mit Gallenpulver: 9,860 Grm.
Kölbchen: 8,750 „

1,110

Glas mit Fettrückstand: 18,880 Grm.
Glas: 18,787 „

0,093 Fett mit Cholestearin.

1,110 : 0,093 = 14,08 : x = 1,18 Fett in 100 Th. Galle.

3. *Bestimmung des Gallenblasenschleims.*

Bei 110° getrocknetes Filter wiegt: 0,589 Grm.
Filter mit getrocknetem Schleim: 0,823 Grm.
davon ab Filter: 0,589 „

0,234 Schleim.

1,110 : 0,234 = 14,08 : x = 2,96 Schleim in 100 Th. Galle.

4. *Bestimmung des chol- und choleinsauren Natrons.*

Porzellanschale mit Rückstand des alcoholischen Auszuges: 19,042 Grm.
Schale: 18,321 „
0,721 Rückstand.

1,110 : 0,721 = 14,08 : x = 9,14 choleinsaures und cholsaures Natron in 100 Th. Galle.

5. *Bestimmung der feuerbeständigen Salze.*

Porzellanschale mit Galle: 39,51 Grm.
Schale: 24,31 „
15,20 Galle.

Glühschälchen mit Asche: 11,442 Grm.
Schälchen: 11,325 „
0,117 Asche.

15,2 : 0,117 = 100 : x = 0,77 Asche in 100 Th. Galle.

§. 197.

Zusammenstellung der Resultate.

Wie sich bereits aus der Berechnung ergibt, pflegt man die einzelnen Bestandtheile der Galle auf 100 Th., und nicht wie bei den meisten übrigen thierischen Flüssigkeiten auf 1000 Th. zu berechnen, doch ist diess im Grunde vollkommen gleichgültig. Die Ansätze geschehen in folgender Weise.

In 100 Th. der analysirten Galle waren enthalten:

Wasser	85,92
Feste Stoffe	14,08
Cholsaures und choleinsaures Natron . . .	9,14
Fett und Cholestearin . . .	1,18
Schleim	2,96
Feuerbest. Salze	0,77
	14,05

Verlust: 0,03.

§. 198.

Bemerkungen über die Methode der Gallenanalyse.

Die quantitative Analyse der Galle beschränkt sich aus bereits erörterten Gründen auf die Scheidung der Hauptbestandtheile, muss aber auf eine weitere Trennung namentlich der Gallensäuren geradezu Verzicht leisten, da uns bis nun Trennungsmethoden derselben fehlen. Auch an eine Trennung der verseifbaren Fette vom Cholestearin dürfte in den wenigsten Fällen gedacht werden können, einmal wegen der geringen Menge des gewöhnlich zu Gebote stehenden Materials, denn das Gesammtgewicht der in der Gallenblase angesammelten Galle beträgt beim Menschen im Mittel nur

etwa 20—30 Grm., dann aber auch desshalb, weil uns eine genügend scharfe Trennungsmethode überhaupt fehlt und die an und für sich schon ungenaue Methode natürlich noch ungenauer werden muss, wo, wie diess bei der Galle der Fall ist, die Menge des Fetts und Cholestearins an und für sich schon sehr gering ist. Die Trennung des eigentlichen Fettes von dem Cholestearin muss sich unter allen Fällen auf die Nichtverseifbarkeit des letzteren gründen; obwohl aber das Cholestearin in Alkalien nicht löslich ist und sich auch dadurch durchaus nicht verseifen lässt, so ist es doch nachgewiesener Massen in Seifen selbst zum Theil löslich, geht also in die gebildete Seife mit über und folgt bei der Zersetzung der letzteren durch Säuren wieder den Fettsäuren. Aus diesen Gründen haben alle Angaben über die Mengenverhältnisse des Cholestearins und verseifbaren Fetts in thierischen Flüssigkeiten, wo, wie beim Blute und der Galle, ihre Gesammtmenge schon sehr gering ist, nur sehr beschränkten Werth. Selbst die Bestimmung des Fetts im Allgemeinen durch Extraction des Gallenpulvers mit Aether ist sehr unsicher, da, wenn die Galle bereits etwas zersetzt ist, in die ätherische Lösung Zersetzungsproducte der Galle mit übergehen können und das Gewicht der Fette vermehren; so ist namentlich die Cholalsäure in Aether in nicht unbedeutender Menge löslich. Im Uebrigen aber gibt die obige von *Frerichs* angegebene Methode der Analyse der Galle ganz vergleichbare Resultate. Die zweite Methode ist einfacher, aber auch unvollkommener, lässt sich aber, wie man leicht sieht, ohne Schwierigkeit etwas mehr vervollständigen.

§. 199.

Zusammensetzung der normalen menschlichen Galle.

	Nach *Frerichs:*	Nach *Verfasser:*
Wasser	85,96	86,44
Feste Stoffe	14,04	13,56
Cholsaures und choleinsaures Natron	8,18	9,65
Cholestearin	0,21	3,90 (Cholestearin und Fett)
Fett	0,62	
Schleim	2,82	1,83
Salze	0,71	0,85
	Mittel aus 2 Analysen.	Mittel aus 4 Analysen.

V.

Analyse seröser eiweisshaltiger Flüssigkeiten.

§. 200.

Wir rechnen hieher Chylus, Lymphe, Eiter und seröse Transsudate.

Alle eiweisshaltigen serösen Flüssigkeiten des Thierkörpers im gesunden und kranken Zustande kommen in Eigenschaften und Zusammensetzung im Wesentlichen mit dem Serum, oder Plasma des Blutes überein. Alle enthalten Eiweiss, Extractivstoffe, Fett, dieselben anorganischen Salze wie das Blut, und einige auch Faserstoff; sie reagiren gewöhnlich alkalisch, seltener neutral, und zeigen auch in ihrer Consistenz grosse Uebereinstimmung mit dem Blutserum.

Die Menge der einzelnen Bestandtheile ist im Allgemeinen ziemlich schwankend, gewöhnlich aber enthalten sie bei der gleichen Menge von anorganischen Salzen mehr Wasser und weniger organische Stoffe wie Blutserum und Blutplasma. Einige, wie Chylus, Lymphe, Eiter, sind mehr oder minder emulsiv, sie enthalten nämlich körperliche organisirte Theile: Zellen und Kerne, Fettbläschen u. a. m.; andere, wozu namentlich die sogenannten serösen Transsudate gehören, sind nicht selten mit Blut, Eiter, Jauche, losgestossenen Epithelialtheilen der serösen Häute und dergl. vermengt.

Die Methode ihrer Untersuchung fällt beinahe ganz mit jener der Blut- und Blutserum-Analyse überein, es sollen daher auch in Folgendem die physicalischen und allgemeinen chemischen Eigenschaften der wichtigeren der hieher gehörigen Flüssigkeiten angeführt und dann erst die allgemeine Methode zu ihrer Untersuchung, da sie für alle nahezu gleich ist, angegeben werden.

§. 201.

Chylus.

Physicalische Charactere: Unsere Kenntnisse dieser wichtigen thierischen Flüssigkeit: des werdenden Blutes beziehen sich aus leicht begreiflichen Gründen weniger auf den Chylus des Menschen, sondern vorzugsweise auf jenen grösserer Thiere, namentlich des Pferdes, und auch hier ist es wieder nur der Chylus des Ductus thoracicus, über welchen genauere Beobachtungen vorliegen. Derselbe stellt eine gewöhnlich trübe, weissliche oder auch wohl röthliche Flüssigkeit dar, deren Farbe und Lichtbrechung übrigens sowohl durch die Nahrung, als auch durch die Periode der Verdauung, in welcher er gesammelt wurde, einigermassen modificirt wird. Die weissliche opalisirende Färbung ist besonders deutlich, wenn man ihn im Momente der grössten Verdauungsthätigkeit beobachtet, ganz besonders aber nach dem Genusse fetter Nahrung; gegen das Ende des ductus thoracicus nimmt er eine rosenrothe Färbung an. Der Geschmack des Chylus ist unangenehm, ein wenig salzig alkalisch, sein Geruch etwas samenähnlich, seine Consistenz ungefähr gleich jener des Blutes, sein specifisches Gewicht dagegen geringer wie jenes des Blutes. Wird der Chylus aus dem Milchbrustgang entfernt und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so gerinnt er in Folge der Coagulation des Faserstoffs, er verwandelt sich in eine zitternde Gallerte, und nach einiger Zeit erfolgt die Scheidung in Serum und Kuchen. Der Kuchen verhält sich wie der Faserstoff des Blutes, das Serum ist milchartig opalisirend und reagirt deutlich alkalisch. Der Chyluskuchen soll an der Luft eine mehr und mehr rothe Färbung annehmen. Unter dem Microscop zeigt der Chylus die bekannten Chyluskörperchen, Fettkügelchen und amorphe Molecule.

In Bezug auf die microscopischen Charactere des Chylus, vgl. *Funke*, Atl. T. VIII. Fig. 1., 2. u. 5.

Seine allgemeinen chemischen Eigenschaften kommen mit denen des Blutplasma's überein.

§. 202.

Bestandtheile des Chylus.

Wasser, Faserstoff, Albumin, Fette (dieselben wie im Blute), Extractivstoffe und anorganische Salze (dieselben wie im Blute, Eisen jedoch nur in Spuren). Ueber den Uebergang fremder Stoffe in den Chylus fehlen ausgedehntere Beobachtungen. Die vorhandenen haben zunächst nur auf den Uebergang und die Umwandlung von Nahrungsstoffen Bezug.

§. 203.

Lymphe.

Die Lymphe ist, sowie der Chylus, hauptsächlich von Thieren untersucht, in neuerer Zeit vom Pferde. Sie ist eine schwach

gelbliche Flüssigkeit, opalisirend, von fadem Geruch und schwach zalzigem Geschmack. Ihr specifisches Gewicht war in einem Falle 1017. Bald nach dem Ausfliessen bildet sich in derselben ein farbloses, gallertartig zitterndes Gerinnsel, das sich nach einigen Stunden fester zusammenzieht und den obern Theil der Flüssigkeit einnimmt, während das Serum klar und schwach gelblich erscheint. Die Lymphe des Pferdes scheint im frischen Zustande keine Reaction auf Pflanzenfarben zu zeigen, das Serum gibt beim Erhitzen kaum Spuren einer Trübung und überzieht sich beim Abdampfen mit einer caseinähnlichen Haut. Wird aber vor dem Erhitzen etwas Essigsäure zugesetzt, so entsteht beim Erhitzen ein sehr bedeutendes grobflockiges Eiweissgerinnsel. Lab bewirkt keine Coagulation (kein Casein). Unter dem Microscop zeigt die Lymphe die sogenannten Lymphkörperchen.

§. 204.

Bestandtheile der Lymphe.

Wasser, Faserstoff, Albumin, Extractivstoffe und anorganische Salze, unter welchen kohlensaure und Ammoniaksalze (in der Pferdelymphe beobachtet). Von Fett enthält die Lymphe kaum eine Spur *(Gmelin, Schlossberger, Geiger.)*.

§. 205.

Eiter.

Der normale Eiter: das Wundsecret durch Suppuration heilender Wunden, und das Secret der sogenannten Abscesse stellt eine weiss- bis grünlich-gelbe dickliche emulsive Flüssigkeit dar, von 1,030—1,033 spec. Gew., eigenthümlichem Geruch und fadem süssen Geschmack, sowie gewöhnlich alkalischer Reaction.

Der Eiter besteht aus den *Eiterkörperchen* organisirten Zellen: den sogenannten *cytoiden Körperchen, Funke*, Atl. Taf XI. Fig. 3., 4., 5. und dem *Eiterserum* oder Plasma. Gewöhnlich zeigen sich aber im Eiter unter dem Microscop auch noch feinkörnige Molecule.

Das Eiterserum kömmt in seinen allgemeinen Characteren ganz mit dem Blutserum überein.

§. 206.

Bestandtheile des Eiters.

Wasser, Albumin, Schleimstoff (zuweilen), Pyin, Fette, Extractivstoffe und anorganische Salze. Ueber die Säure des *sauren Eiters* ist nichts Bestimmtes festgestellt.

§. 207.

Amniosflüssigkeit.

Die Amniosflüssigkeit, oder das Fruchtwasser, ist bekanntlich jene Flüssigkeit, welche den Fötus vor der Geburt innerhalb der Eihäute umgibt und nach dem Bersten der letzteren abfliesst.

Die Amniosflüssigkeit des Menschen ist trüb, setzt nach einiger Zeit ein aus weisslichen Flocken bestehendes Sediment ab und besitzt einen faden Geruch und schwach salzigen Geschmack. Unter dem Microscop zeigt sie Schleimkugeln, Pflaster- und Flimmerepithelien. Sie coagulirt wenig beim Erhitzen und bildet beim Abdampfen eine caseinähnliche Haut; wird vor dem Erwärmen etwas Essigsäure zugesetzt, so fällt das Coagulum stärker aus. Essigsäure allein erzeugt aber schon einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag, wahrscheinlich von löslichem Schleimstoff herrührend. Die Reaction auf Pflanzenpapiere ist schwach alkalisch.

§. 208.

Bestandtheile der Amniosflüssigkeit.

Wasser, Albumin, Spuren von Schleimstoff, Fett, Extractivstoffe, anorganische Salze. Harnstoff findet sich zuweilen im Fruchtwasser und Hippursäure, oder Benzoësäure wollen *Fromherz* und *Gugert* gefunden haben. (Seither von allen Beobachtern vergeblich gesucht.)

Die Amniosflüssigkeit der früheren Schwangerschaftsperioden ist bedeutend concentrirter, wie die der späteren.

§. 209.

Seröse Transsudate.

Es gehören hieher die normalen und pathologischen Secrete der serösen Häute: der Hirnventrikel, des Pericardiums, der Pleura, des Peritonäums, die Thränen, der Humor aqueus, das bereits oben abgehandelte Fruchtwasser, ferner die sogenannten parenchymatösen Flüssigkeiten, endlich die hydropischen Flüssigkeiten (albuminöser und fibrinöser Hydrops), der Inhalt seröser Cysten, sowie excessive Transsudate, z. B. Darmcapillartranssudate bei der Cholera u. s. w. überhaupt.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind die der serösen Flüssigkeiten überhaupt. Ebenso sind ihre Bestandtheile dieselben, wie die des Blutserums.

§. 210.

Bestandtheile der Transsudate.

Wasser, Albumin, Fibrin (zuweilen), Fett, Extractivstoffe und anorganische Salze.

Ausserdem wurden in Transsudaten aufgefunden: Cholestearin, Gallensäuren und Gallenfarbstoff, Harnstoff, Zucker, Kreatinin, Milchsäure und die Blutgase.

In Bezug auf die Mengenverhältnisse der Bestandtheile gilt im Allgemeinen das §. 200. Gesagte.

Qualität und Quantität der Transsudate sind übrigens bedingt 1) durch die Permeabilität der Gefässwände, 2) durch die Schnelligkeit der Blutbewegung in den Capillaren, 3) durch die Zusammensetzung des Blutes.

Die Menge des Albumins in den Transsudaten ist sehr verschieden und abhängig:

1) Von dem System der Capillaren, durch welche die Transsudation erfolgt.

   Am Reichsten an Albumin sind die Transsudate der Pleura, auf sie folgen der Reihe nach die Transsudate des Peritonäums, der Hirnhäute und des Unterhautzellgewebes.

2) Von der Raschheit der Blutströmung in den Capillaren.

   Je langsamer der Blutstrom in den Capillaren, desto reicher an Albumin ist das Transsudat.

3) Von der Constitution des Blutes.

   Je ärmer das Blut an Albumin, desto ärmer das Transsudat.

Der Salzgehalt der Transsudate ist gewöhnlich geringer, wie der des Blutplasma's. Diese Regel erleidet eine Ausnahme, wenn gleichzeitig mit der Transsudation eine Absonderung von Albumin nach aussen stattfindet, wie z. B. bei gleichzeitiger Albuminurie.

Unter den Salzen überwiegen die Chlor- und Natriumverbindungen. Eine Ausnahme machen die Transsudate der Choroidalplexus und der centralen Hirncapillaren, in welchen Kali und Phosphorsäure überwiegen.

§. 211.

Methode der Untersuchung sämmtlicher angeführter Flüssigkeiten.

Man beginnt, wie bei allen übrigen Objecten, mit der Prüfung der physicalischen Charactere, geht dann zur microscopischen Untersuchung über und nimmt endlich die qualitative Probe auf die Bestandtheile vor, für die man durch den bekannten Ursprung der Flüssigkeit Anhaltspuncte genug hat; hat man es mit Chylus, Lymphe oder Transsudaten zu thun, so lässt man die Flüssigkeit nach ihrer Entleerung einige Zeit ruhig stehen, bis die Coagulation des Faserstoffs eingetreten ist. Bildet sich in einem Transsudate auch nach längerer Zeit kein Coagulum, so ist Faserstoff nicht nachweisbar.

§. 212.

Quantitative Analyse.

Scheidet sich aus den zu untersuchenden Flüssigkeiten weder freiwillig, noch durch Schlagen Faserstoff aus, so wird ihre quantitative Analyse *genau* wie die des Blutserums ausgeführt. Vgl. §§. 136. und 147. A. A.

Enthält sie dagegen Faserstoff, so wird derselbe nach §. 140. bestimmt und im Uebrigen nach §§. 136. und 147. verfahren.

In ähnlicher Weise liesse sich die Analyse des Eiters ausführen.

Anhang.

§. 213.

Thierischer Samen.

Das wenige, was über selben vom chemischen Standpunc e anzuführen ist, dürfte hier seine passendste Stelle finden.

Der Same ist eine emulsive Flüssigkeit, die aus den *Samenfäden:* Spermatozoiden, den *Samenkörnchen* und dem *Plasma* besteht.

Die chemischen Bestandtheile des Samens sind Wasser, eine dem Schleimstoff sehr ähnliche, in ihrem Verhalten aber auch mit Natronalbuminat übereinstimmende Materie, und anorganische Salze, worunter phosphorsaure alkalische Erden überwiegen.

Das sogenannte *Spermatin* ist als eigenthümlicher Stoff noch nicht nachgewiesen, vielmehr es wahrscheinlich, dass es entweder mit Schleimstoff, oder mit Natronalbuminat übereinstimmt.

Bei den mangelhaften Kenntnissen von der chemischen Constitution des Samens müsste sich eine etwaige quantitative Analyse desselben auf die Bestimmung des Wassers, der organischen Stoffe collectiv, und der anorganischen Salze beschränken.

Die medicinisch-forensische Ausmittlung von Samenflecken gründet sich auf den microscopischen Nachweis der Samenfäden, nachdem man die befleckten Stellen mit Wasser und einem Tropfen Ammoniak aufgeweicht hat.

§. 214.

Schematische Uebersicht

der Zusammensetzung von Chylus, Lymphe, Eiter, Fruchtwasser und serösen Transsudaten:

Bestandtheile	Chylus	Lymphe	Eiter	Fruchtwasser	Pericardialflüssigkeit	Hydrops Ascites	Pleura-Transsudat	Hydrocele	Hydrocephalus chronicus	Hydrocephalus acutus	Darmcapillartranssudat	Cerebro-spinal-Flüssigkeit
Wasser	928,0	983,7	907,0	991,4	955,13	946,0	936,0	927,0	989,5	986,8	969,7	988,2
Feste Stoffe	72,0	16,3	93,0	8,6	44,87	54,0	64,0	73,0	10,5	13,2	30,3	11,8
Faserstoff	0,81	0,4	—	—	0,81	—	0,6	—	} 1,81 (Faserstoff bis Fett)	} 3,74 (Faserstoff bis Fett)	—	} 2,4 (Faserstoff bis Fett)
Albumin	46,43	6,2	63,0	0,82	24,68	33,0	52,8	48			1,6	
Extractivstoffe	5,32	2,7	20,0	0,6	12,69	} 13,0 (Extractivstoffe und Fett)	} 3,0 (Extractivstoffe und Fett)	10,0			} 20,1 (Extractivstoffe und Fett)	
Fett	10,01	Spur	9,0	—	—			9,0				
Anorganische Salze	8,40	7,0	6,0	7,1	6,69	8,0	7,4	6,0	8,68	9,48	8,58	9,4
Schwefelsaures Kali	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,096	0,667	»
Chlorkalium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2,181	2,680	»
Chlornatrium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	4,438	2,056	»
Phosphorsaures Natron	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,613	0,658	»
Natron	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,842	1,960	»
Phosphorsaurer Kalk	»	»	»	»	»	»	»	»	»	} 0,307 (Phosphorsaurer Kalk und Bittererde)	0,325	»
» » Bittererde	»	»	»	»	»	»	»	»	»		0,232	»
	Simon	Geiger	Bibra	Scherer	Gorup	J. Vogel	C. Schmidt	Bibra	C. Schmidt	C. Schmidt	C. Schmidt	C. Schmidt

VI.

Analyse des Speichels, der Verdauungssäfte und ähnlich zusammengesetzter Flüssigkeiten.

§. 215.

Wir zählen hieher neben dem Speichel den Magensaft, Bauchspeichel, Darmsaft, das Secret der Schleimhäute überhaupt, die Flüssigkeit der Ranula und ähnliche pathologische Secrete, endlich den Schweiss. Die genannten Flüssigkeiten zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Ganzen arm an festen Stoffen sind (nur der succus pancreaticus würde hievon, wenn nicht *Frerichs,* sondern *Bidder* und *Schmidt* ein reines Untersuchungsobject hatten, eine Ausnahme machen) und mit Ausnahme des Schleimstoffs, wo dieser vorhanden ist, wenig oder gar keine wohlcharacterisirten organischen Verbindungen enthalten, daher man sich auch bei ihrer Analyse darauf beschränken muss, das Gewicht des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze zu bestimmen, und durch Extraction mit Aether, Alcohol und Wasser den organischen Theil in weitere Gruppen zerlegen, welche Trennung jedoch wegen der noch so gut wie gar nicht gekannten Natur und Bedeutung der Extractivstoffe wenig eigentliches Interesse darbietet.

Sowie im vorigen Abschnitte betrachten wir auch in diesem zuerst die physicalischen Charactere und das allgemeine Verhalten der wichtigsten hieher gehörigen Flüssigkeiten, und geben dann die für alle fast gleiche Methode der quantitativen Analyse in allgemeinen Grundzügen an.

§. 216.

Speichel.

Der Speichel des Menschen stellt eine farblose, etwas in's Bläulichweisse spielende Flüssigkeit dar, von schwach fadenziehender Consistenz, ohne Geruch und Geschmack. Wenn man den Speichel, der in Folge von eingeschlossener atmosphärischer Luft stark schäumt, längere Zeit stehen lässt, so bildet sich ein flockiger, grauweisser Bodensatz, welcher sich, namentlich bei Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, durch das Filter von letzterer

trennen lässt. Dieser flockige Bodensatz enthält die Formbestandtheile des Speichels: Pflasterepithelien der Mundschleimhaut und die sogenannten Speichelkörperchen, hie und da auch feinkörnige Molecule. Das specifische Gewicht des Speichels schwankt zwischen 1004—1006,5. Die Reaction des während des Kauens abgesonderten Speichels ist alkalisch, im nüchternen Zustande dagegen und bei mehrtägigem Fasten wird sie neutral, ja zuweilen sogar sauer, doch ist letzteres bei gesunden Individuen selten der Fall.

Der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt wird der Speichel trüb, auf Zusatz von Alcohol fallen weisse Flocken nieder. Essigsäure dagegen wie Ferrocyankalium, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kali und Ammoniak, sowie Alaun geben keinerlei Reaction; Gerbsäure erzeugt ein flockiges Präcipitat, ebenso neutrales essigsaures Blei; ähnlich verhalten sich Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und Sublimat. Durch neutrales Eisenchlorid entsteht im Speichel eine dunkel-blutrothe Färbung.

Gekochte Stärke mit Speichel bei 35—40° C. digerirt enthält schon nach einer Viertelstunde Spuren von Zucker; die Zuckerbildung tritt dagegen augenblicklich ein, wenn man Stärkekleister mit Speichel und einigen Tropfen Kalilauge zum Sieden erhitzt. Die Masse wird flüssig, färbt sich gelb und reducirt auf der Stelle Kupferoxyd zu Oxydul. An der Luft verliert der Speichel allmähllch seine zuckerbildende Kraft.

§. 217.

Bestandtheile des Speichels.

A. Normale.

Wasser, Epithelien, Schleim, Spuren von eiweissartigen Verbindungen? (*Frerichs*), Fett (wohl nur zuweilen), extractive Materien, in Wasser löslicher Theil derselben: Ptyalin (Diastase salivaire) anorganische Salze, worunter *Rhodankalium*. (Vgl. §. 109.)

Von den erwähnten organischen Bestandtheilen gehören Epithelien und Schleim eigentlich dem Speichel als solchem nicht an, sondern sind Gemengtheile, herrührend vom Mundschleimhautsecret. Der Speichel ist übrigens eine der wässrigsten thierischen Flüssigkeiten. Der Gesammtbetrag an festen Stoffen dürfte im Mittel nur etwa 0,72 pCt. betragen. Unter den anorganischen Salzen sind die Chlorverbindungen und phosphorsauren Alkalien vorwiegend und scheinen die Sulphate zu fehlen. Bezüglich der Formelemente des Speichels vgl. *Funke*: Atl. Taf. VII. Fig. 1.

B. Unter pathologischen Verhältnissen nachgewiesene.

Harnstoff *(Wright)* — Harnzucker, — Gallenfarbstoff.

Bei Salivation nach Mercurialcuren lässt sich im Speichel zuweilen *Quecksilber* nachweisen. Der Nachweis des letzteren ist Sache der analytischen Chemie, über die Aufsuchung von Harn-

stoff, Harnzucker und Gallenfarbstoff dagegen wurde bereits im ersten Theile dieses Werks das Nöthige angegeben.

1000 Th. normalen Speichels enthalten

	nach *Frerichs*	nach *Bidder u. Schmidt*
Wasser	994,10	995,16
Feste Stoffe	5,90	4,84
Epithelien	2,13	1,62
Fett	0,07	1,34
Extractivstoffe	1,41	
Rhodankalium	0,10	0,06
Anorganische Salze	2,19	1,82

§. 218.

Magensaft.

Klare farblose Flüssigkeit von säuerlich-salzigem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Ihr specifisches Gewicht scheint zu schwanken, je nachdem der Magensaft bereits Nahrungsstoffe aufgelöst hat, oder nicht. Diese Schwankungen können sich innerhalb 1001 und 1010 bewegen.

Die Reaction des Magensaftes ist immer entschieden sauer; alkalische Reaction, wo sie sich findet, ist von dem Magensaft als solchem fremden Momenten abhängig: von absolut oder relativ gesteigerter Schleimabsonderung, oder ungewöhnlichen Mengen hinabgeschluckten Speichels.

Die freie Säure des Magensaftes ist vorwiegend Salzsäure, namentlich bei Fleischfressern, neben ihr findet sich aber auch, allerdings nicht constant Milchsäure, vorzugsweise bei Pflanzenfressern, neben diesen Säuren enthält der Magensaft eine stickstoffreiche, den eiweissartigen Körpern verwandte Fermentsubstanz.

Der wahre, *während des Lebens* abgesonderte Magensaft zeigt folgendes Verhalten:

Durch Siedhitze wird er nicht getrübt, verliert aber dadurch seine verdauende Kraft für immer; die saure Flüssigkeit wird von Ferrocyankalium nicht getrübt, ebensowenig erzeugen schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid und Alaun Fällungen. Auch concentrirte Mineralsäuren bewirken keine Trübung, dagegen kohlensaure Alkalien einen leichten Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Kalksalzen besteht, die etwas organische Materie mit niederreissen. Das Filtrat, von Neuem angesäuert, hat noch verdauende Eigenschaften.

Quecksilberchlorid erzeugt ein Präcipitat, in welchem *ein Theil* des verdauenden Princips, des *Pepsins* enthalten ist. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt Chlorsilber und einen Theil der organischen Materie.

Auf Zusatz von *Bleisalzen* bilden sich Niederschläge von Chlorblei, *mit welchen der grössere Theil des Verdauungsferments nieder-*

fällt. Durch Auswaschen des Niederschlags lässt es sich jedoch grösstentheils wieder gewinnen.

Alcohol endlich erzeugt einen weissen Niederschlag, welcher sich in Wasser allmählich wieder löst und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure kräftig verdauend wirkt.

§. 219.

Bestandtheile des Magensafts.

Der Magensaft besteht fast grösstentheils aus *Wasser* und enthält 1—1,5, höchstens 2 pCt. fester Bestandtheile.

Die *organischen Bestandtheile* bestehen ausser einer kleinen Menge Schleimstoff aus *extractiven Materien, von welchen der in Wasser lösliche Theil:* das sogenannte Pepsin ein eigentliches *Verdauungsferment* darstellt. Von *Fett* finden sich gewöhnlich Spuren.

Die *anorganischen Bestandtheile* des Magensafts bestehen hauptsächlich aus Chlormetallen, Chlornatrium und Chlorkalium, von welchen das letztere den kleineren Theil ausmacht. Ausserdem finden sich in der Asche Spuren von schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien, kohlensaurer, phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd.

Von freien Säuren hat, oder wollte man im Magensaft gefunden haben:

Salzsäure — Essigsäure — Buttersäure — Milchsäure.
Fluorwasserstoffsäure im Magen der Vögel (widerlegt).

1000 Th. Magensaft enthalten

	nach *Frerichs*	nach *Bidder* und *Schmidt* speichelfrei
Wasser	982,8	973,062
Feste Stoffe	17,2	26,938
Wasserextract	9,0	17,172
Alcoholextract	0,8	
Fett	Spur	
Anorg. Salze	7,4	9,750

Salzsäure	3,347
Chlorkalium	1,125
Chlornatrium	2,507
Chlorcalcium	0,266
Chlorammonium	0,468
Phosphors. Kalk	1,729
„ „ Bittererde	0,226
„ „ Eisenoxyd	0,082

§. 220.

Succus pancreaticus.

Nach den Untersuchungen, welche von *Frerichs* über den Succus pancreaticus der Esel, Hunde und Katzen angestellt wurden, stellt derselbe eine klare farblose Flüssigkeit dar, von etwas

fadenziehender Beschaffenheit. Sie reagirt alkalisch und lässt unter dem Microscop keine Formbestandtheile wahrnehmen. Ihr spec. Gew. fand *Frerichs* = 1008,2.

In der Hitze trübt sich der Bauchspeichel kaum wahrnehmbar, Essigsäure aber erzeugt eine weisse Trübung, welche sich im Ueberschuss der Säure beim Erwärmen löst. Die essigsaure Lösung gibt mit Ferrocyankalium einen geringen Niederschlag. Auf Zusatz von Chlorwasser entsteht eine grauliche flockige Trübung; auch Salpetersäure bewirkt eine geringe Fällung, welche beim Kochen und auf Zusatz von Ammoniak sich intensiv gelb färbt (Xanthoproteinsäure). Alcohol bewirkt ebenfalls einen Niederschlag, jedoch einen geringeren, wie im Mundspeichel. Eingetrocknet hinterlässt die Flüssigkeit einen blassgelben firnissartigen Rückstand, welcher an Aether etwas Fett abgibt. Das Alcoholextract in Wasser gelöst färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid *nicht;* es fehlen also die im Mundspeichel vorhandenen Rhodanverbindungen.

Einigermassen abweichende Resultate erhielten *Bidder* und *Schmidt* mit dem Bauchspeichel von Hunden.

Sie fanden ihn sehr reich an festen Stoffen, farblos, wasserhell, durchsichtig, klebrig, und von stark alkalischer Reaction. Die organische Substanz war durch ihre Fällbarkeit aus der wässrigen Lösung mittelst Alcohol, sowie durch ihr theilweises Gerinnen in der Siedhitze dem Albumin sehr ähnlich, aber durch die Wiederauflöslichkeit des durch Alcohol erzeugten Niederschlags und des Coagulums in Wasser davon unterschieden.

Stärkekleister mit pancreatischem Saft bei 30° C. digerirt verflüssigt sich in kurzer Zeit vollständig. Nach längerer Einwirkung findet sich alle Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt. Die Zuckerbildung erfolgt beim pancreatischen Saft energischer wie beim Mundspeichel. *(Frerichs.)*

§. 221.

Bestandtheile des Succus pancreaticus.

Der pancreatische Saft, im Ganzen in seiner Zusammensetzung mit jener des Speichels mannigfache Aehnlichkeit darbietend, enthält mehr feste Bestandtheile wie dieser.

Er besteht aus Wasser, einer casein-ähnlichen Substanz, Extractivstoffen, etwas Fett und anorganischen Salzen (dieselben wie im Blute).

In 1000 Th. Succus pancreaticus fanden

	Bidder u. Schmidt	*Frerichs*
Wasser	900,76	986,40
Feste Stoffe	99,24	13,60
Organische Subst.	90,38	3,50
Anorg. Salze	8,86	10,10

	Bidder u. Schmidt	*Frerichs*
Schwefels. Kali . .	0,02	—
„ „ Natron .	0,10	—
Chlornatrium . . .	7,36	—
Phosphors. Natron .	0,45	—
Natron	0,32	—
Kalk	0,22	—
Bittererde	0,05	—
Eisenoxyd	0,02	—

§. 222.

Darmsaft.

Der reine Darmsaft ist eine glasartig durchsichtige, farblose, zähe Masse von stark alkalischer Reaction. Unter dem Microscop zeigt sie Zellen und Zellenkerne. In Wasser lässt sie sich nur schwierig vertheilen und löst sich in selbem auch nur zum geringeren Theile auf. Das Filtrat wird in der Siedhitze nur schwach opalisirend; durch Essigsäure entsteht eine im Ueberschuss der Säure unlösliche Trübung (Schleimstoff). Alcohol, Metallsalze und Gerbsäure bewirken Niederschläge.

§. 223.

Bestandtheile des Darmsafts

sind: Wasser, organisirter und unlöslicher Schleimstoff, Extractivmaterien, Fett und anorganische Salze.

Das Secret der übrigen Schleimhäute nähert sich in seinem physicalischen und chemischen Verhalten sehr dem Darmsafte.

1000 Th. Darmsaft enthielten nach *Frerichs*

Wasser	950,55
Feste Stoffe	24,45
Unlöslicher Schleim mit Zellen .	8,70
Löslicher Schleimstoff und extractive Materie	5,40
Fett	1,95
Salze	8,40

§. 224.

Schleim.

Der Schleim, das Secret der Schleimhäute, ist eine bald viscöse fadenziehende farblose, oder schwach gelblich gefärbte, bald eine vollkommen durchsichtige dünne Flüssigkeit von bald alkalischer, bald saurer Reaction.

Die im Schleime sich findenden *Formelemente* sind:

Alle drei Arten des *Epitheliums:* Pflaster-, Cylinder- und Flimmerepithelien, — *Schleimkörperchen,* zuweilen *Fettbläschen* und *Molecularkörnchen.* In krankhaftem Schleim finden sich ausser-

dem Fibrincoagula, Blutkörperchen, Körnchenzellen und Körnerhaufen: sogenannte Entzündungskugeln.

§. 225.

Bestandtheile des Schleims.

Wasser, Schleimstoff, vgl. §. 27., Fett, Extractivstoffe und anorganische Salze. Zuweilen Albumin.

§. 226.

Flüssigkeit der Ranula.

Dickliche, gallertartig zitternde, im höchsten Grade fadenziehende, halbdurchsichtige, gelbliche Flüssigkeiten von alkalischer Reaction und meist *ohne* Formelemente. Namentlich fehlen die für den Speichel und gewöhnlichen Schleim characteristischen Formelemente. Sie lösen sich in Wasser meist vollständig.

Ihre chemischen Bestandtheile sind dieselben, wie die des Schleims.

§. 227.

Schweiss.

Der Schweiss ist das tropfbarflüssige Secret der sogenannten Schweissdrüsen, und stellt eine meist farblose, zuweilen aber auch gefärbte eigenthümlich riechende und deutlich salzig schmeckende Flüssigkeit von saurer Reaction dar.

§. 228.

Bestandtheile des Schweisses.

Der Schweiss enthält keine ihm eigenthümlichen Formelemente. Seine bis nun ermittelten chemischen Bestandtheile sind:

Wasser, organische Substanz, worunter Säuren von der Formel $n\,(CH) + O_4$, namentlich Buttersäure, Ameisensäure und Essigsäure, Fett, ferner anorganische Salze, worunter vorwiegend *Chloralkalien.*

Die Chloralkalien sind überhaupt die nach dem Wasser in grösster Menge vorhandenen Bestandtheile des Schweisses.

Zu den *abnormen Bestandtheilen* des Schweisses gehört vor Allem der *Harnstoff* (bei Urämie und Cholera), und organische Farbstoffe, worunter *Gallenfarbstoff.*

Von aussen eingeführt finden sich im Schweisse wieder: Benzoësäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Jodkalium.

Wie alle diese Bestandtheile nachgewiesen werden, ist, soferne sie dem Thierkörper eigenthümlich sind, bereits im I. Theile angegeben.

Zur Ermittelung der flüchtigen Säuren des Schweisses muss natürlich eine Quantität desselben mit einigen Tropfen Schwefelsäure der Destillation unterworfen, und dann weiter so verfahren werden, wie bei den flüchtigen Säuren der Formel $n\,(CH) + O_4$ angegeben.

§. 229.

Methode der Untersuchung.

1. *Quantitative Analyse des Speichels.*

Die Bestimmung des Wassers, der *festen Stoffe* und der *anorganischen Salze* geschieht, indem eine gewogene Menge Speichel zur Trockne verdunstet und der Rücktand gewogen wird. Der Rückstand ist = den festen Stoffen des Speichels im Allgemeinen, der Gewichtsverlust = dem Gewicht des Wassers. Wird der erhaltene Rückstand verbrannt und die Asche gewogen, so erhält man das Gewicht der feuerbeständigen Salze. Zur Bestimmung der Epithelien und des unlöslichen Schleims wird eine zweite gewogene Parthie Speichel filtrirt. In der Regel geht die Filtration des Speichels, wenn auch etwas langsam, doch ganz gut vor sich; sollte man jedoch wegen sehr viscider Beschaffenheit desselben Befürchtungen in dieser Beziehung hegen, so dürfte man nur den Speichel mit Wasser verdünnen, wodurch das Filtriren sehr erleichtert wird, oder: man dampft bis nahe zur Trockne ab und setzt dann etwas Essigsäure zu, wodurch der Schleim unlöslich wird. Schleim (unlöslichen) und Epithelien sammelt man auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit wenig Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt. Nach Abzug des Gewichts des Filters erhält man jenes der Epithelien und des Schleims.

Zur Bestimmung des *Rhodankaliums* (Schwefelcyankalium) kann man das Filtrat von der Bestimmung der Epithelien etc. verwenden. Dasselbe wird im Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Alcohol ausgezogen, das alcoholische Extract ebenfalls abgedampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst. Der so erhaltene wässrige Auszug wird nun mit chlorsaurem Kali zum Kochen erhitzt, dann zur heissen Flüssigkeit Salzsäure gesetzt und dadurch aller Schwefel des Schwefelcyans in Schwefelsäure verwandelt. Die so behandelte Flüssigkeit fällt man nun mit Chlorbaryum, oder salpetersaurem Baryt, sammelt den schwefelsauren Baryt auf einem Filter, dessen Aschengehalt man kennt, wäscht vollständig aus, trocknet, glüht und wägt. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts berechnet man jenes des Schwefelcyans, Schwefelcyankaliums, oder Schwefelcyannatriums.

1000 Theile schwefelsaurer Baryt entsprechen:

25,11 Schwefelcyan
41,91 Schwefelcyankalium
35,05 Schwefelcyannatrium.

Das Aufnehmen des Speichelrückstandes in Alcohol, abermalige Verdampfen und nachherige Aufnehmen des *alcoholischen* Extractes in Wasser geschieht, um etwa vorhandene *schwefelsaure Salze*, die bekanntlich in Alcohol unlöslich sind, ausser Spiel zu bringen. Bei hinreichender Menge von Material kann zur Bestim-

mung des Rhodankaliums auch eine eigene Parthie Speichel, die natürlich nicht filtrirt zu werden braucht, verwendet werden.

Zieht man nun vom Gesammtgewicht der festen Stoffe die *Gewichtssumme* der Epithelien, der feuerbeständigen Salze und des Rhodankaliums ab, so erhält man als Unterschied die Menge des Speichelstoffs (Wasserextract) und Alcoholextracts.

Wollte man endlich auch das Fett noch quantitativ bestimmen, so müsste man den bei der Wasserbestimmung erhaltenen Speichelrückstand vor dem Einäschern desselben mit Aether erschöpfen und würde so durch Verdampfen der ätherischen Auszüge das Fett erhalten.

2. *Quantitative Analyse der übrigen in diesem Abschnitte besprochenen Flüssigkeiten.*

Eine gewogene Parthie der fraglichen Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Durch diese Operation erhält man die Menge der festen Stoffe und des Wassers. Der erhaltene Rückstand wird mit Aether erschöpft, der Rückstand der ätherischen Auszüge gewogen und als Fett in Rechnung gebracht. Den mit Aether erschöpften Rückstand behandelt man nun mit Alcohol, welcher Alcoholextract, und endlich mit Wasser, welches in Wasser lösliche Extractivmaterien aufnimmt. Die erhaltenen Auszüge werden abgedampft, getrocknet und gewogen. Was nun noch ungelöst bleibt, besteht grösstentheils aus unlöslichen Salzen, organisirten Stoffen (Zellen), oder unlöslichen eiweissartigen Körpern. Den Gesammtgehalt an anorganischen Stoffen erfährt man dadurch, dass eine gewogene Menge der Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand eingeäschert wird.

Ist im Schleime der Schleimstoff in wirklicher Lösung enthalten, oder lässt er sich in solche durch Verdünnen mit Wasser bringen, so lässt er sich quantitativ in der Weise bestimmen, dass man ihn aus der neutralen, oder schwach sauren Lösung durch Spiritus, aus der alkalischen durch verdünnte Essigsäure fällt, den Niederschlag mit heissem Spiritus auswäscht, bei 120° C. im Luftbade trocknet, und hierauf noch einmal mit heissem Wasser extrahirt, um die in Spiritus unlöslichen organischen und anorganischen Substanzen davon zu trennen. Er wird hierauf abermals getrocknet und gewogen. *(Lehmann.)*

VII.

Chemische Untersuchung des Auswurfs, erbrochener Massen und der Excremente.

§. 230.

Die genannten Objecte sind einer chemischen Untersuchung nur insoferne zugänglich, als es sich um den Nachweis, oder vielleicht auch um die quantitative Bestimmung einzelner vorhandener chemischer Individuen handelt. Von einer Gesammtanalyse aber kann nicht wohl die Rede sein, da diese Substanzen von sehr complexer und stets wechselnder Natur sind, unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Bestandtheile enthalten, und abgesehen von den in Lösung vorhandenen Stoffen von den verschiedensten Formelementen, Gewebstheilen, Nahrungsresiduen und so weiter durchsetzt sind, mithin ein reines Untersuchungsobject im chemischen Sinne um so weniger darstellen, als es in den meisten Fällen unmöglich ist, diese Formelemente von den wirklich gelösten und wesentlichen Stoffen zu trennen. Auch sind diese Objecte so sehr wechselnd selbst in ihren äusseren physicalischen Characteren, in ihren Consistenzgraden u. s. w., dass nicht einmal ihr Bild in einen Rahmen gefasst, viel weniger an eine allgemeine Methode ihrer Untersuchung gedacht werden kann. Man denke nur an die Beschaffenheit normaler Excremente und die Reiswasserstühle Cholerakranker, man denke an normalen Bronchialschleim und den Auswurf Tubeculöser, oder an die erbrochenen Massen nach einer einfachen Indigestion und die an chronischem Magencatarrh Leidender.

Die microscopische Untersuchung dieser Stoffe gibt in den meisten Fällen für den Arzt und Physiologen wichtigere Aufschlüsse wie die chemische, welch letztere überdiess, wenn sie überhaupt irgend einen bestimmten Zweck hat, nur in Verbindung mit der microscopischen Analyse selben wird erreichen können.

Aus diesen Gründen sind wir genöthigt, uns in diesem Abschnitte sehr kurz zu fassen, da die microscopische Analyse als solche einerseits ausserhalb der uns gezogenen Schranken liegt, und wir anderseits das Verfahren der Ausmittelung der einzelnen hier in Betracht kommenden chemischen Verbindungen im I. Theile bei den betreffenden Verbindungen bereits angegeben haben.

Wir beschränken uns daher darauf, die in den genannten Objecten möglicher Weise vorkommenden microscopischen Elemente und chemischen Verbindungen aufzuzählen, und hie und da einige Bemerkungen über ihren Nachweis und den Gang der Analyse überhaupt anzuknüpfen.

§. 231.

Auswurf.

Unter der Bezeichnung Auswurf fasst man bekanntlich alle Stoffe zusammen, die aus den Respirationsorganen: der Mundhöhle, dem Schlunde, der Trachea und den Lungen stammend, durch die Mundhöhle ausgeworfen werden, ohne unmittelbar von Aussen in diese Organe gekommen zu sein.

Der Auswurf im gewöhnlichen Sinne besteht im Wesentlichen aus dem *Secret der Schleimhäute* der genannten Organe, sonach aus dem Schleim der Mundhöhle und des Schlundes, aus dem Schleim der Trachea und des Larynx, endlich aus dem Bronchialschleim. Er wird sonach alle morphotischen und chemischen Bestandtheile des Schleims enthalten. Beigemischt ist ihm ferner stets *Speichel,* wenn auch in geringerer Menge; es werden sonach auch die Bestandtheile dieses Secretes im Auswurfe nicht fehlen. Endlich können Auswurfsmassen häufig auch *Speisereste* der verschiedensten Art enthalten, die aus der Mundhöhle mitgespült werden.

Bei pathologischen Processen der treffenden Organe kann sich die Zahl der im Auswurfe vorkommenden Beimischungen noch um ein Beträchtliches vermehren. Er kann nämlich in solchen Fällen flüssiges und geronnenes Blut, Eiter, Exsudatpfröpfe, flüssige Exsudatmassen, Reste zerstörten Lungengewebes, histologische Elemente der Gewebe des Larynx, er kann ferner anorganische Concretionen aus den Lungen, der Trachea, dem Larynx, der Mundhöhle, er kann parasitische Bildungen aus diesen Organen, er kann endlich Elemente von Pseudoplasmen enthalten, welche in diesen Organen ihren Sitz haben.

Demgemäss kann die microscopische Untersuchung des Auswurfs folgende morphotische Bestandtheile ergeben:

Epithelien aller Art, *Schleim-* und *Eiterkörperchen:* cytoide Körperchen, *Moleculargranulationen*, *Körnchenzellen* und *Hassal'sche Körperchen*, *Pflanzenzellstoff*, *Stärkekörner*, *Primitivmuskelfasern*, und andere Elemente von Speiseresten, — *Faserstoffgerinnsel*, *Pigmentzellen* und *Pigmentmolecule*, *Fettbläschen*, *Blutkörperchen*, *Reste zerstörten Lungengewebes:* sogenannte Lungenfasern, *elastisches Gewebe*, *glatte Muskelfasern*, *endogene Zellenbildungen* und sogenannte *Faserzellen* aus Pseudoplasmen stammend, *Kalkconcretionen*, Krystalle von *phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia* (im Auswurfe Tuberculöser gefunden), von *Cholestearin* (ebenfalls im Auswurf Tuberculöser),

Pilzbildungen und *Infusorien*, und endlich wurde im Auswurfe auch zuweilen *Echinococcus hominis* aus der Classe der Entozoen beobachtet. (*Lebert.*)

§. 232.

Chemische Bestandtheile des Auswurfs.

Sie ergeben sich aus dem Obigen gewissermassen von selbst: Wasser, Schleimstoff, Pyin, Faserstoff, Albumin, Hämatin, Syntonin, Fett, Extractivstoffe, Rhodankalium und anorganische Salze. Ausserdem die Bestandtheile etwa vorhandener Speisereste, Leim (?), Zucker? Gallenfarbstoff und Gallensäuren. (?)

Mit Ausnahme der bereits weiter oben besprochenen Bestandtheile des Schleims und Speichels sind alle übrigen zufällig.

Ihr Nachweis ist im I. Theile angegeben.

§. 233.

Erbrochene Massen.

Die erbrochenen Massen sind wo möglich noch complexerer Natur wie der Auswurf; der Natur der Sache nach enthalten sie nicht nur die Secrete der Magendrüsen und Magenschleimhaut, so wie die Flüssigkeiten des Oesophagus und Pharynx, sondern auch die Secrete des hinteren Schlundes und der Mundhöhle, sonach Magenschleim, Magensaft, und Schleim der auf dem Wege liegenden Schleimhäute überhaupt, Parotiden- und Speicheldrüsensecret, ferner die Secrete des oberen Theils des Dünndarms, und der in diesen sich ergiessenden Stoffe, wie z. B. Galle, endlich neben den Contentis des Magens und eines Theils des Dünndarms, Umsatzproducte der halb- oder ganz verdauten Speisen.

In Folge pathologischer Processe können sie ferner flüssiges und geronnenes Blut, Gewebsbestandtheile, eigenthümliche Pilz- und Infusorienbildungen und die mannigfachsten Zellenbildungen aus Pseudoplasmen enthalten.

Die microscopischen Elemente, auf die man sonach bei der Untersuchung erbrochener Massen Rücksicht zu nehmen hat, sind folgende:

Epithelialgebilde aller Art, namentlich aber Cylinderepithelien, *cytoide Körperchen*, *Moleculargranulationen*, *Stärkekörner*, *Pflanzenzellen* und Gefässe, *Chlorophyllkörner*, *Fettbläschen* und *Fettzellen*, *Muskelfasern*, und *Primitivmuskelbündel*, *glatte Muskelfasern*, *Bindegewebs-* und *elastische Fasern*, gewöhnliche *Gährungspilze*; ferner: *Körnerhaufen*, *kernhaltige Zellen*, *endogene Zellenbildungen* aus Pseudoplasmen, *Pigmentzellen*, *Blutkörperchen*, *Faserstoffgerinnsel*, endlich *Sarcina Ventriculi* Goodsir. Letztere findet man am Häufigsten, wenn die Speisen vor dem Erbrechen lange im Magen verweilt haben, z. B. bei Magenkrebs.

§. 234.
Chemische Bestandtheile des Erbrochenen.

Es sind die Bestandtheile des *Schleims*, *Magensafts* und *Speichels*, ferner die Bestandtheile der gerade genossenen *Nahrung*, letztere sonach sehr wechselnd. Ferner Umsatzproducte der Nahrung, sonach: *Peptone*, *Dextrin*, *Zucker*, *flüchtige Fettsäuren*, namentlich essigsaure und buttersaure Verbindungen, *Milchsäure*, frei und gebunden, zuweilen auch *freie Essig-* und *Buttersäure*, — weiter Bestandtheile der Galle, und zwar ebensowohl *Gallensäuren* als *Gallenfarbstoff* (Vomitus æruginosus), Blutbestandtheile: *Albumin*, *Fibrin*, *Hämatin* (Blutiges Erbrechen), Bestandtheile des Eiters, namentlich *Pyin*, endlich *Harnstoff* und *kohlensaures Ammoniak* (in der Cholera und bei Urämie).

Ausserdem die gewöhnlichen anorganischen Salze, vorwiegend aber gewöhnlich Chlormetalle.

In Bezug des Nachweises dieser Stoffe vgl. Th. I. die betreffenden §§.

§. 235.
Excremente.

Was vom Auswurf und vom Erbrochenen als sehr gemengter Untersuchungsobjecte gesagt ist, gilt auch von den Excrementen. Dieselben können neben dem natürlich constant vorhandenen Secrete der Darmschleimhaut sehr zahlreiche zufällige von der Nahrung und pathologischen Processen herrührende Formelemente enthalten.

Man findet bei ihrer microscopischen Untersuchung Epithelialgebilde, und überhaupt die bereits oben erörterten morphotischen Bestandtheile des Schleims; letztere bei catarrhalischen Diarrhöen oft in so bedeutender Menge, dass die Stühle dadurch ein milchiges Aussehen erlangen *(Chylorrhëa)*, man findet ferner die Elementarformbestandtheile der Nahrungsresiduen, als: Pflanzenzellen und Spiralgefässe, Stärkmehlkörner, Primitivmuskelbündel, parallelopipedische Stücke derselben gewöhnlich gelb tingirt, Bindegewebsfasern, Fettbläschen und Fettzellgewebe; in Folge pathologischer Processe im Darm und auf der Darmschleimhaut können ferner die Excremente Gewebsbestandtheile der Membranen des Darms, Exsudatmassen, Blutkörperchen und Faserstoff, endogene Zellenbildungen u. s. w. enthalten. Infusorien und Pilze sind ferner eine ebenso wenig seltene Erscheinung in den Excrementen, als Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde.

§. 236.
Chemische Bestandtheile der Excremente.

Die festen Excremente gesunder erwachsener Individuen enthalten etwa 25% fester Stoffe, von denen jedoch der bei Weitem

grössere Theil aus unlöslichen Speiseresiduen und unlöslichen Salzen: phosphorsauren Erden besteht.

In dem in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Antheile des festen Rückstandes der Excremente findet man, jedoch keineswegs constant, geringe Mengen *eiweissartiger Körper*, *flüchtige Fettsäuren*, worunter Buttersäure und Essigsäure, *Milchsäure*, zuweilen *Zucker*, *Taurin (Frerichs)*, — *Gallensäuren* und *Gallenfarbstoff* (nur dann, wenn die Speisen den Darmcanal schneller durchlaufen, bei Diarrhoe, bei Tuberculose, und wenn reichlichere Gallenabsonderung stattfindet), *Fett* (zuweilen in bedeutender Menge und mangarinähnlichen Massen *Fettstühle*), und *lösliche Salze*, worunter vorwiegend *phosphorsaure Alkalien*, dagegen nur Spuren von Chlornatrium und löslichen Sulphaten, und mehr *Kali* wie *Natron*. Der in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Antheil enthält neben Speiseresten *phosphorsaure Erden* und *Eisenoxyd*. — In blutigen und eitrigen Stühlen finden sich ausserdem auch noch die Bestandtheile des Blutes und Eiters.

In normalen Stühlen lässt sich unzersetzte Galle in der Regel nicht nachweisen.

Das *Meconium* zeigt unter dem Microscop Epithelien und cytoide Körperchen, an chemischen Bestandtheilen wurde darin Fett, Cholestearin, und ein nicht durch Hitze, Essigsäure und Metallsalze, wohl aber durch Gerbsäure fällbarer stickstoffhaltiger Körper nachgewiesen. Die *Excremente der Säuglinge* enthalten viel Fett, ausserdem gewöhnlich Gallensäuren und Gallenfarbstoff.

Stühle nach Calomelgebrauch enthalten gewöhnlich Gallensäuren und Gallenfarbstoff, beinahe constant aber *Schwefelquecksilber*.

Stühle nach dem Gebrauche von Eisenpräparaten oder eisenhaltiger Mineralwasser enthalten *einfach Schwefeleisen*.

Die Excremente beim dysenterischen und Choleraprocess sind als Darmcapillartranssudate anzusehen, die bei Dysenterie sehr reich an Albumin, bei Cholera sehr arm an Albumin und reich an löslichen Salzen, besonders Chlornatrium, sind. Auch in den Typhusstühlen findet sich viel Chlornatrium, während in den normalen Stühlen so gut wie keines vorhanden ist.

§. 237.

Quantitative Analyse der Excremente.

In der Regel dürfte eine qualitative Untersuchung der Excremente auf gewisse Stoffe, wie Gallenbestandtheile, Albumin, lösliche Salze u. s. w., für ärztliche und physiologische Zwecke wichtiger sein, wie eine quantitative Analyse, die ja doch nur eine Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers, der in Aether löslichen Stoffe, des Alcohol- und Wasserextracts und der feuerdeständigen Salze umfassen kann.

Die qualitative Prüfung geschieht nach den im I. Theile bei den einzelnen in Frage kommenden Stoffen gegebenen Regeln.

Eine quantitative Analyse wird in der Weise ausgeführt, dass zur Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze eine gewogene Menge zur Trockne abgedampft, und dann genau so behandelt wird, wie bei den ähnlichen Operationen der Blutanalyse etc. verfahren wurde.

Eine zweite gewogene Parthie wird ebenfalls zur Trockne abgedampft, und mit Aether vollstängig extrahirt. Die ätherischen Auszüge verdunstet und gewogen, geben das Gewicht der Fette und der in Aether löslichen Stoffe. Der mit Aether erschöpfte Rückstand wird in gleicher Weise mit Alcohol und Wasser behandelt, und die Rückstände der erhaltenen Auszüge als Alcohol- und Wasserextract in Rechnung gebracht. Was zurückbleibt, besteht grösstentheils aus unlöslichen Speiseresiduen, unlöslich gewordenem Schleim und Erdsalzen. Durch Verbrennen dieses Rückstandes und Wägen der Asche erhält man das Gewicht der letzteren, die nach den schon beim Blutserum gegebenen Regeln weiter getrennt werden können.

In Bezug auf die microscopischen Bestandtheile des Auswurfs, des Erbrochenen und der Excremente verweisen wir auf *Funke's* Atl. Taf. VII. Fig. 3, 4, 5 und 6, Taf. XI. Fig. 6. Taf. XII. Fig. 1, 2 u. 3.

VIII.

Analyse der Knochen.

§. 238.

Die Knochen bilden bekanntlich das Gerüst oder das sogenannte Skelet des Thierkörpers und man theilt sie nach ihrer Gestalt ein in lange, cylindrische oder Röhrenknochen, platte oder breite, und kurze oder unregelmässige Knochen. Die Substanz der Knochen ist entweder eine *compacte*, wie in den Röhrenknochen, oder eine *spongiöse*, wie in den kurzen Knochen und in den Apophysen der cylindrischen. Die Zwischenräume des spongiösen Gewebes nennt man Markzellen. In den langen Knochen befindet sich im Innern des Knochens die Markhöhle; die äussere Fläche der Knochen aber ist mit dem Periosteum überzogen, welches bis an die mit Knorpel überzogenen Gelenkköpfe reicht. Durch die vielfachen feinen Oeffnungen desselben gehen die Ernährungsgefässe ins Innere des Knochens. Das eigentliche *Knochengewebe* dagegen ist gefäss- und nervenlos.

Die Knochen bestehen aus einer organischen Grundlage: dem *Knochenknorpel* und aus einem Gemenge von Kalk- und Talkerdesalzen: der *Knochenerde*.

Werden Knochen in ein grosses Gefäss, welches mit sehr verdünnter Salzsäure angefüllt ist, gehängt und bei niederer Temperatur einige Zeit sich selbst überlassen, so wird nach und nach alle Knochenerde aufgelöst und es bleibt der Knochenknorpel mit Beibehaltung der Form des Knochens zurück. Der Knochenknorpel besteht aus leimgebendem Gewebe und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser sehr schnell und vollständig in Leim. Behandelt man Knochen *in der Wärme* mit verdünnter Salzsäure, so entweicht Kohlensäuregas und der Knochen wird dadurch gewissermassen von Innen heraus zersprengt, so dass er sich in faserige, der Länge nach ablösbare Lamellen zu zertheilen beginnt, welche, wenn sie gehörig dünn sind, die Eigenschaft besitzen sollen, wie Glimmerblättchen das Licht zu polarisiren.

Wenn man Knochen verbrennt, so zerstört bei hinreichend lang dauernder Einwirkung die Hitze sämmtliche organische Sub-

stanz, und es bleibt die Knochenerde zurück, gemengt mit einigen erst durch den Act der Verbrennung erzeugten Salzen.

§. 239.

Bestandtheile der Knochen.

Organische Stoffe: Knochenknorpel
Fett.

Anorganische Stoffe: (Knochenerde.)
- Basisch phosphorsaurer Kalk
- Phosphorsaure Magnesia
- Kohlensaurer Kalk
- Fluorcalcium.

Die *eigentliche* Knochenmasse ist frei von *Chlorverbindungen*, von *schwefelsauren* Salzen und von *Eisen*. Diese Salze, wo sie gefunden werden, gehören den die Knochen nach allen Richtungen durchziehenden Blutgefässen und ihrem Inhalte an. Auch *phosphorsaure* Alkalien fehlen im eigentlichen Knochen.

§. 240.

Analyse der Knochen.

Zur Ausführung der quantitativen Analyse der Knochen sind mehrere Methoden angegeben worden, die alle anzuführen dem Zwecke dieses Werkes nicht entsprechend wäre. Es folgt daher nur jene Methode näher beschrieben, die dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft am Besten angepasst ist und bei sehr gründlichen und genauen Versuchen von *Heintz* Anwendung gefunden hat.

§. 241.

Vorbereitung der Knochen zur Analyse.

Bei allen Knochen wird, so viel wie thunlich, nur der compacte Theil derselben in Untersuchung genommen und je nach der Grösse derselben die spongiöse Substanz entweder durch scharfe Meissel oder mit dem Messer von denselben getrennt. Sodann werden die zur Analyse bestimmten Stücke sorgfältig vom Periost und allem äusserlich anhängenden Fett befreit und darauf vielfach mit Fliesspapier umwickelt auf einem Ambos mittelst eines Hammers zerschlagen. Man wählt möglichst kleine etwa linsengrosse Stücke aus, bindet dieselben in ein Säckchen von feiner Leinwand und hängt selbes in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Cylinderglas so auf, dass es gerade untergetaucht ist. Nach 24 Stunden wird das Wasser abgegossen, durch neues ersetzt und diess ein- bis zweimal wiederholt. Sodann wird ausgepresst und bei mässiger Wärme getrocknet. Diese Operation hat den Zweck, alle dem eigentlichen Knochen nicht angehörenden löslichen Salze, namentlich aber die das Resultat der Analyse modificirenden phosphorsauren Alkalien möglichst zu entfernen. Die getrockneten Knochenstücke werden nun einige Stunden bei 130—140° erhitzt,

worauf sie sich in einem Stahlmörser leicht so weit zerkleinern lassen, dass sie durch feine Leinwand gesiebt werden können. Das so erhaltene feine Knochenpulver wird nun so lange bei 130—140° C. im Luftbade erhitzt, als es noch an Gewicht abnimmt, und nun zu den einzelnen Bestimmungen verwendet.

§. 242.

1. Bestimmung der Kohlensäure.

a) 2—3 Grm. Knochenpulver werden genau gewogen, in einem weithalsigen Glaskölbchen mit etwas Wasser angeschüttelt, sodann in das Kölbchen ein mit Salzsäure gefülltes Röhrchen so eingebracht, dass die Salzsäure mit der zu zersetzenden Substanz nicht in Berührung kommt, aber durch Neigung des Apparates leicht ausfliessen kann. Man verschiesst dann das Kölbchen durch einen Kork, in welchen ein kleines Chlorcalciumrohr luftdicht eingepasst ist, verkittet den Kork gut mit Siegellack und wägt den ganzen Apparat genau. Ist diess geschehen, so bringt man durch Neigung desselben das Röhrchen zum Fallen, wodurch sich die Säure mit dem in Wasser aufgeschwemmten Knochenpulver vermischt. Ist die Kohlensäureentwicklung beendigt, so erwärmt man das Kölbchen bis nahe zum Kochen, befördert durch Saugen den Austausch der Gasarten, lässt abkühlen und wägt. Der Gewichtsverlust ist gleich dem Gewichte der Kohlensäure.

b) Bequemer und *ebenso genau* dürfte folgende Methode sein:

In das Kölbchen A. des alkalimetrischen Apparats nach *Will* und *Fresenius* (S. Fig. 21.) bringt man 1—1,5 Grm. Knochenpulver mit etwas Wasser und füllt das Kölbchen B. bis ungefähr zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure. Eine kleine mit etwas auswärts gebogenem Rande versehene Röhre, welche nicht weiter sein darf, als dass sie leicht durch den Hals des Kolbens geht, wird an einem Seidenfaden befestigt, mit Salz oder Salpetersäure gefüllt und so mittelst des Fadens in das Kölbchen A. eingebracht, dass sie mit dem Knochenpulver noch nicht in Berührung kömmt. Man hält den Faden fest und drückt den Kork ein, wodurch das Röhrchen in seiner Lage erhalten bleibt. Die unter das Niveau der Flüssigkeit reichende Rökre a. wird an ihrem obern Ende bei b. mit einem Wachspfröpfchen luftdicht verschlossen und nun der ganze Apparat genau gewogen. Ist diess geschehen, so lüftet man den Kork auf A., so dass der Seidenfaden rutschen und das Röhrchen mit der Säure in das Kölbchen fallen kann und drückt den Kork rasch wieder fest ein. Die sich entwickelnde Kohlensäure kann nur durch die Verbindungsröhre c. entweichen, gelangt durch dieselbe in die Schwefelsäure im Kölbchen B. und entweicht durch die Schwefelsäure vollkommen getrocknet aus dieser mittelst des Röhrchens d. in die Atmosphäre. Hört die Entwicklung auf, so erwärmt man das Kölbchen A. so lange, bis auch die neu entstandene Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, lüftet das Wachspfröpf-

chen, damit die Schwefelsäure nicht zurücksteigen kann, und saugt durch das Röhrchen d., auf welches man einen Kork steckt, so lange Luft, bis dieselbe nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Nun bringt man den Apparat abermals auf die Wage, deren eine Schale die vorher erhaltene Tara trägt. Die Menge der Gewichte, welche man dem Apparate zulegen muss, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, zeigt die Quantität der entwichenen Kohlensäure an.

Bei beiden Methoden muss darauf Rücksicht genommen werden, dass die Menge der Säure auch zur vollkommenen Austreibung der Kohlensäure hinreicht Bei der zweiten Methode kann man sich für den Fall, als die Menge der Säure nicht hinreichend wäre, dadurch helfen, dass man ein zweites Röhrchen mit Säure wie im ersten Falle in das Kölbchen A. bringt, nachdem man seine Tara der des Apparates zugelegt hat.

§. 243.

2. Bestimmung des Kalks.

2—3 Grm. des Knochenpulvers werden in einem geräumigen Platintiegel, oder in Ermanglung dessen in einem Porzellantiegel bei möglichst gelinder Wärme verkohlt; die erhaltene Kohle wird mit heisser Salzsäure vollständig erschöpft, der salzsaure Auszug durch Verdampfen vom Ueberschuss der Säure befreit, mit etwas Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt. Den erhaltenen Niederschlag löst man in möglichst wenig Essigsäure und versetzt die essigsaure Lösung so lange mit einer Lösung von oxalsaurem Kali, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann den Niederschlag: *oxalsauren Kalk* ab, wäscht aus, verwandelt ihn auf die bekannte Weise (siehe *Fresenius:* Quantitative Analyse 3te Aufl. S. 148) in kohlensauren Kalk und wägt. Aus dem Gewicht des erhaltenen kohlensauren Kalks berechnet man jenes des Kalks.

§. 244.

3. Bestimmung der Magnesia.

Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Magnesia an Phosphorsäure gebunden und alle an den Kalk gebunden gewesene Phosphorsäure. Man versetzt sie mit Ammoniak im Ueberschuss, wodurch die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird. Man filtrirt selbe ab, wäscht mit ammoniakalischem Wasser aus und verwandelt auf die bekannte Weise in pyrophosphorsaure Magnesia (vgl. *Fresenius*: Quantitative Analyse 3te Aufl. S. 151), welche als solche gewogen wird. Aus ihrer Menge berechnet man jene der Magnesia.

§. 245.

4. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirte

Flüssigkeit wird mit Salmiak, dann mit schwefelsaurer Magnesia versetzt, sodann Ammoniak hinzugefügt, der Niederschlag: phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wie oben behandelt, in pyrophosphorsaure Magnesia verwandelt und als solche gewogen. Aus ihr wird die Menge der Phosphorsäure berechnet.

§. 246.

5. Bestimmung der organischen Substanz.

Man findet ihre Menge indirect durch den Verlust. Will man das Fett des Knochens, d. h. das mechanisch nicht entfernbare, quantitativ bestimmen, so wird eine gewogene Parthie des Knochenpulvers mit Aether erschöpft und die ätherischen Auszüge verdunstet. Ihr Rückstand ist gleich dem Gewicht des Fetts.

§. 247.

Zu dieser Methode ist zu bemerken, dass sich zuweilen der in 2. durch Ammoniak erhaltene Niederschlag in Essigsäure nicht vollständig löst; in diesem Falle muss das Ungelöste abfiltirt, geglüht und gewogen werden. Es ist nach dem Glühen pyrophosphorsaurer Kalk, aus dessen Menge die Menge des darin enthaltenen Kalks berechnet und dem übrigen Kalk zugezählt werden muss, wenn die Menge des Ungelösten nicht etwa blos eine zu vernachlässigende Spur beträgt.

Einfacher und noch genauer ist folgende Methode der Bestimmung der anorganischen Bestandtheile der Knochen. Weiss gebrannte Knochenmasse wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Austreibung aller Kohlensäure digerirt, und phosphorsaure Kalk- und Talkerde durch Ammoniak gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit, welche den an Kohlensäure gebunden gewesenen Kalk enthält, rasch abfiltrirt und der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser vollständig ausgewaschen.

Aus der Flüssigkeit wird die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt, und der Niederschlag wie oben §. 243. behandelt.

Der Niederschlag von phosphorsaurer Kalk- und Talkerde wird in der kleinsten Menge Salzsäure aufgelöst, und die Kalkerde durch *neutrales* oxalsaures Kali gefällt. Man lässt den Niederschlag unter gelinder Digestion sich absetzen, und neutralisirt dann die darüber stehende klare Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Kali, um den in der freigewordenen Oxalsäure aufgelösten oxalsauren Kalk zu fällen, der erst, nachdem er sich ganz abgesetzt hat, abfiltrirt werden darf. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, welche alle Phosphorsäure und die Magnesia enthält, wird letztere durch Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Bittererde gefällt, und der Niederschlag wie in §. 244. weiter behandelt.

Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird die Phosphorsäure nach §. 245. bestimmt. (Vgl. *Wöhler*, Pract. Uebungen in der chemischen Analyse. S. 14.)

§. 248.

Berechnung der Analyse.

Ein Beispiel mag sie erläutern:

1) 2,679 Grm. Knochenpulver gaben 0,083 Kohlensäure.

2,679 : 0,083 = 100 : x = 3,10 Kohlensäure.

2) 2,679 Knochenpulver gaben 1,792 kohlensauren Kalk.

In 100 Th. kohlensauren Kalks sind 56 Kalk, wie viel in 1,792?

100 : 56 = 1,792 : x = 1,00352

2,679 : 1,00352 = 100 : x = 37,46 Kalk.

3) Dieselben 2,679 Knochenpulver gaben 0,071 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend dem Talkerdegehalt der Knochen, und 1,108 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend dem Phosphorsäuregehalt der Knochen.

In 100 Th. pyrophosphorsaurer Magnesia sind 36,64 Th. Magnesia, wie viel in 0,071?

100 : 36,64 = 0,071 : x = 0,026

2,679 : 0,026 = 100 : x = 0,97 Magnesia.

In 100 Th. pyrophosphorsaurer Magnesia sind 63,36 Phosphorsäure, wie viel in 1,108?

100 : 63,36 = 1,108 : x = 0,7021

2,679 : 0,7021 = 100 : x = 26,21 Phosphorsäure.

Dieser Phosphorsäure muss aber nun noch jene zugezählt werden, welche in der ersten Quantität pyrophosphorsaurer Magnesia enthalten war (0,071), denn diese wurde ja erhalten durch Fällen der Lösung mit Ammoniak und Zersetzung des gebildeten Niederschlags von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

In 100 Th. pyrophosphorsaurer Magnesia sind 63,36 Phosphorsäure, wie viel in 0,071?

100 : 63,36 = 0,071 : x = 0,045

2,679 : 0,045 = 100 : x = 1,68 Phosphorsäure.

1,68 + 26,21 = 27,89 Phosphorsäure.

Wir haben also:

Kalkerde	37,46
Magnesia	0,97
Phosphorsäure . . .	27,89
Kohlensäure . . .	3,10
zusammen . .	69,42

Ziehen wir 69,42 von 100 ab, so bleiben 30,58 für Knorpelsubstanz, Fluor etc.

Da die Knochen eine vollkommen teleoxydische Substanz sind, so ist es bei der Zusammenstellung der Resultate der Analyse durchaus nothwendig, die anorganischen Bestandtheile so anzuführen, wie sie im Knochen enthalten sind, das heisst die Basen an Säuren zu binden.

Der Kalk ist gebunden an Phosphorsäure, Kohlensäure und Fluor, die Magnesia an Phosphorsäure.

Der phosphorsaure Kalk der Knochenerde besitzt nach den neuesten Untersuchungen die Formel $\dot{\mathrm{Ca}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$, die phosphorsaure Magnesia die Formel $\dot{\mathrm{Mg}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$.

Man bindet zuerst die Kohlensäure an Kalk.

44 Th. Kohlensäure verlangen 56 Kalk, wie viel Kalk verlangen 3,10 Kohlensäure?

$$44 : 56 = 3{,}10 : x = 3{,}95$$

$$3{,}95 + 3{,}10 = 7{,}05 \text{ kohlensaurer Kalk.}$$

773,25 Theile Magnesia (3 Aequ.) verlangen 891,55 Phosphorsäure (1 Aequ.), wie viel Phosphorsäure verlangen 0,97 Magnesia?

$$773{,}25 : 891{,}55 = 0{,}97 : x = 1{,}12$$

$$0{,}97 + 1{,}12 = 2{,}09 \text{ phosphorsaure Magnesia.}$$

Die Gesammtsumme der Phosphorsäure beträgt 27,89, jene der mit Magnesia verbundenen 1,12, sonach bleiben für die an Kalk gebundene 26,77.

891,55 Phosphorsäure (1 Aequ.) verlangen 1050 Kalk (3 Aequ.), wie viel Kalk verlangen 26,77 Phosphorsäure?

$$891{,}55 : 1050 = 26{,}77 : x = 31{,}53 \text{ Kalk}$$

$$51{,}53 + 26{,}77 = 58{,}30 \text{ phosphorsaurer Kalk.}$$

Die Menge der an Phosphorsäure gebundenen Kalkerde beträgt

	31,53
An Kohlensäure gebunden	3,95
zusammen	35,48

Die Gesammtmenge der Kalkerde beträgt

	37,46
davon ab:	35,48

bleiben 1,98 Kalkerde, die weder an Phosphorsäure, noch an Kohlensäure gebunden ist.

Diese Kalkerde ist aber im Knochen nicht im caustischen Zustande vorhanden, sondern unzweifelhaft gebunden an Fluor, man berechnet sie daher auch als Fluorcalcium.

250 Kalk (1 Aequ.) entsprechen 235,7 Fluor (ein Aequ.), wie viel Fluor entsprechen 1,98 Kalk?

$$250 : 235{,}7 = 1{,}98 : x = 1{,}87 \text{ Fluor}$$

$$1{,}98 + 1{,}87 = 3{,}85 \text{ Fluorcalcium.}$$

Wir haben also für die Zusammensetzung der Knochen in 100 Theilen:

Kohlensaurer Kalk	7,05
Phosphorsaure Magnesia .	2,09
Phosphorsaurer Kalk . . .	58,30
Fluorcalcium	3,85
Organische Substanz . . .	28,71
	100,00

Will man ganz genau arbeiten und sich davor sicher stellen,

dass man bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Magnesia und Ammoniak dadurch Verlust erleidet, indem bei dem Verkohlen der Knochen ein Theil der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergegangen sein kann, in welchem Zustande sie durch Magnesia und Ammoniak nicht mehr vollständig gefällt wird, so muss man den salzsauren Auszug der Knochenkohle in einer Platinschale zur Verjagung der überschüssigen Säure abdampfen, mit kohlensaurem Natron übersättigen, zur Trockne bringen und die rückständige Salzmasse über einem Spiritusgebläse zusammenschmelzen. Dadurch wird die allenfalls gebildete Pyrophosphorsäure wieder in die gewöhnliche durch Magnesia und Ammoniak vollkommen fällbare Modification der Phosphorsäure übergeführt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser und Salzsäure gelöst und wie oben weiter behandelt.

§. 249.

Quantitative Zusammensetzung der Menschenknochen.

	I.	II.
Kohlensaure Kalkerde	6,36	6,39
Phosphorsaure Magnesia	1,23	1,21
Phosphorsaurer Kalk	60,13	59,67
Fluorcalcium	3,52	3,14
Organische Substanz	28,76	29,59
	100,00	100,00

Beide Analysen sind mit einunddemselben Knochen von *Heintz* und *Kern* ausgeführt.

Nach einer etwas abweichenden Methode und mit Berechnung des phosphorsauren Kalks als $Ca_8 \ddot{\dot{P}}_3$ erhielt *v. Bibra:*

Mann zwischen 25—30 Jahren:

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaurer Kalk mit etwas Fluorcalcium	59,63	58,95	59,87
Kohlensaurer Kalk	7,33	7,08	7,76
Phosphorsaure Magnesia	1,32	1,30	1,09
Lösliche Salze	0,69	0,70	0,72
Knorpelsubstanz	29,70	30,42	29,28
Fett	1,33	1,55	1,28
	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	31,03	31,97	30,56
Anorganische Substanz	68,97	68,03	69,44

IX.

Analyse der Concretionen.

§. 250.

Zuweilen bilden sich im lebenden Thierkörper und zwar entweder in Absonderungsflüssigkeiten, oder auch wohl im Parenchym der Organe nichtorganisirte feste pathologische Ablagerungen, welche man im Allgemeinen Concretionen nennt, und die immer aus gewissen Niederschlägen innerhalb der Flüssigkeiten, oder Organe ihren Ursprung nehmen. Diese Niederschläge aber entstehen ihrerseits wieder dadurch, dass ursprünglich gelösten Stoffen das Lösungsmittel entzogen, oder irgend eine chemische Veränderung in der Flüssigkeit oder dem Blastem eingeleitet wird.

Die Concretionen erscheinen entweder in Gestalt pulverförmiger Niederschläge, oder kleiner Krystalle, und dann heissen sie auch *Sedimente,* — von den wichtigeren derselben, den im Harn vorkommenden, war bereits die Rede, — oder sie bilden grössere compacte Massen, und dann nennt man sie *Steine.*

Man kennt: Harnsteine, Prostatasteine, Speichelsteine, Thränensteine, Bronchialsteine, Lungensteine, Nasen-, Rachen- und Tonsillensteine, Pancreassteine, Gallensteine, Darmsteine, Muskel-, Venensteine u. a. m.

§. 251.

Die Zahl der Stoffe, welche die Hauptmasse der Concretionen ausmachen, ist nicht gross. Eigentliche Bildungsbestandtheile der Concretionen sind:

> Harnsäure mit ihren Salzen — Xanthin — Cystin — hippursaures und benzoësaures Ammoniak (?) — basisch- und neutrale phosphorsaure Kalkerde — phosphorsaure Ammoniak-Magnesia — oxalsaurer Kalk — kohlensaurer

Kalk — kohlensaure Magnesia — Cholestearin mit andrem Fett — Gallenfarbstoff und Fibrin.

Als *Bindemittel*, oder weniger wesentliche Beimengungen finden sich in Concretionen:

Blasenschleim, Gallenschleim, Albumin, Hämatoglobulin (Blutkörperchen, natürlich verändert), Gallensäuren, Extractivstoffe und zuweilen lösliche Salze.

Da alle diese Bestandtheile in Bezug auf Verhalten und Nachweis im ersten Theile bereits genau abgehandelt sind, so sollen im Folgenden nur die allgemeinen Methoden ihrer Untersuchung, sowie die durch ihren verschiedenen Ursprung und ihre verschiedene Constitution sish ergebenden Modificationen der Methode angegeben werden.

Will man nur die Hauptbestandtheile einer Concretion kennen lernen, was in der Mehrzahl der Fälle die vom Arzt oder Physiologen gestellte Frage genügend beantwortet, so reicht man bei solchen Untersuchungen mit Löthrohr, Platinblech und wenigen Reagentien aus.

Die Untersuchung beginnt übrigens auch hier mit dem Studium der physicalischen Charactere, wobei ganz besonders hervorzuheben ist, dass die Concretionen sehr häufig concentrische Schichtungen zeigen, deren Zusammensetzung eine verschiedene ist, so dass man, um in solchem Falle eine Uebersicht über die chemische Beschaffenheit des ganzen Steins zu erhalten, die verschiedenen Schichten einzeln für sich der Untersuchung unterwerfen muss.

Man unterscheidet in Bezug auf das Verhalten in der Hitze:

1. vollkommen verbrennliche Steine
2. zum Theil verbrennliche
3. unverbrennliche.

I. In vollkommen verbrennlichen Steinen können enthalten sein: Harnsäure, harnsaures Ammoniak, hippursaures Ammoniak, Xanthin, Cystin, Cholestearin, — Gallenfarbstoff, Fibrin, Albumin oder Haare.

II. In *zum Theil* verbrennlichen Concretionen können enthalten sein: Harnsaures Natron, harnsaurer Kalk und alle obigen in I. angegebenen Stoffe, wenn sie mit feuerfesten Substanzen gemengt sind.

III. Unverändert in der Hitze bleiben solche, die keine organischen Bestandtheile enthalten.

§. 252.

Schema zur Untersuchung von Concretionen.

1. *Steine, welche beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennen.*

a. Die salpetersaure Auflösung wird beim Abdampfen durch Ammoniak roth gefärbt.		b. Die salpetersaure Auflösung wird beim Abdampfen mit Ammoniak nicht roth.		Die Probe verbrennt mit hellleuchtender Flamme,		Die Probe besitzt eine braune Farbe, ist bröcklich, ockerartig und verbrennt mit thierischem Geruch,	
α. mit Aetzkali keine Ammoniakentwicklung: **Harnsäure.**	β. mit Aetzkali Ammoniak gebend: **Harnsaures Ammoniak.**	beim Abdampfen gelb werdend, in kohlensaurem Kali unlöslich: **Xanthin.**	beim Abdampfen dunkelbraun werdend, in kohlensaurem und caustischem Ammoniak löslich, aus letzterer Lösung in microscopischen sechsseitigen Tafeln krystallisirend: **Cystin.**	besitzt deutlich krystallinisches Gefüge, ist in Alcohol beim Erhitzen löslich, krystallisirt daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in caustischem Kali unlöslich: **Cholestearin.**	stösst beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Horn aus und bläht sich auf. Ist in caust. Kali löslich, aus dieser Lösung durch Essigsäure fällbar, im Ueberschuss der Essigsäure löslich und dann durch Ferrocyankalium fällbar: **Fibrin.**	in Alcohol und Wasser wenig löslich, in Kali löslich mit dunkelbrauner Farbe. Salpetersäure bewirkt in dieser Lösung die dem Gallenfarbstoff characteristischen Farbenveränderungen: **Gallenfarbstoff.**	in Alcohol löslich, die Lösung bitter schmeckend, mit Zucker und Schwefelsäure prächtig violett-rothe Färbung gebend: **Gallensäuren.**

2. *Steine, welche beim Erhitzen auf Platinblech einen beträchtlichen Rückstand hinterlassen.*

1. Der Rückstand schmilzt leicht vor dem Löthrohr.		2. Der Rückstand schmilzt nicht vor dem Löthrohr.			3. Die Probe gibt mit Salpetersäure und Ammoniak die Reaction der Harnsäure, hinterlässt aber beim Glühen einen Rückstand,			
a. braust weder vor, noch nach dem Glühen mit Säuren, in Salzsäure löslich, durch Ammoniak fällbar, mit oxals. Ammoniak Niederschlag, mit Kobaltsolution schwarzbraunes Email. **Neutraler phosphorsaur. Kalk.**	b. verbreitet beim Erhitzen den Geruch nach Ammoniak, ohne Aufbrausen in Essigsäure löslich, aus dieser Lösung durch Ammoniak krystallinisch gefällt. Mit Kobaltsolution dunkelrothes Glas. **Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.**	a. Rückstand weiss, nicht alkalisch, im Uebrigen sich wie neutraler, phosphorsaurer Kalk verhaltend. **Basisch-phosphorsaurer Kalk.**	b. Die frische Probe von Essigsäure nicht angegriffen, von Mineralsäuren ohne Aufbrausen gelöst, und durch Ammoniak niedergeschlagen; der Rückstand alkalisch, mit Säuren brausend. **Oxalsaur. Kalk.**	c. Die Probe verbreitet beim Glühen stark weisses Licht, braust vor dem Glühen mit Säuren, wird aus der neutralisirten Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt. **Kohlensaurer Kalk.**	a. schmilzt vor dem Löthrohr und ertheilt der Löthrohrflamme eine intensiv gelbe Färbung: **Harnsaures Natron.**	b. verhält sich wie a, gibt aber keine gelbe Flamme, sondern in der salzsauren Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag: **Harnsaures Kali.**	c. schmilzt nicht vor dem Löthrohr und verhält sich nach dem Glühen als kohlensaurer Kalk: **Harnsaurer Kalk.**	d. schmilzt nicht vor dem Löthrohr, der Rückstand löst sich mit schwachem Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Kali oder phosphorsaures Natron u. Ammoniak gefällt: **Harnsaure Magnesia.**

Die am Häufigsten vorkommenden Concretionen sind Gemenge aus verschiedenen Substanzen in der Art bestehend, dass immer eine in vorwiegender Menge zugegen ist. Bei der Untersuchung so zusammengesetzter Concretionen verfährt man wie folgt:

Man verbrennt eine nicht zu geringe Probe im Platintiegel und untersucht den Rückstand; brennt sich derselbe leicht weiss, so sind darin die unschmelzbaren Erden vorherrschend, brennt er sich schwer, oder gar nicht weiss, sondern gibt eine anschmelzende schwärzliche Asche, so sind darin die anschmelzenden Erden, oder alkalischen Basen vorherrschend. Man prüft diesen Rückstand je nach dem Verhalten desselben nach den Regeln der chemischen Analyse.

Um über jenen Theil ins Klare zu kommen, der beim Glühen verbrannte, prüft man eine frische Probe mit *Salpetersäure und Ammoniak* auf Harnsäure; eine zweite Probe erschöpft man mit kochendem Wasser zur Entfernung der harnsauren Salze, löst den Rückstand in Salzsäure und prüft mit *Ammoniak* auf oxalsauren Kalk (der durch Ammoniak gefällt wird), welcher sich beim Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt; von der Gegenwart des Ammoniaks überzeugt man sich durch Digestion einer Probe mit Kalilauge, von der Gegenwart des Cystins, welches sich schon bei dem Glühen durch die bläuliche Flamme und den scharf sauren Geruch zu erkennen gibt, überzeugt man sich vollends, indem man prüft, ob eine mit kaustischem Ammoniak digerirte Probe an dieses einen Stoff abgibt, der beim Verdampfen des Ammoniaks in 6seitigen Tafeln krystallisirt, und noch weiter auf seinen Schwefelgehalt geprüft wird, endlich untersucht man eine Parthie auf Cholestearin und andere Gallenbestandtheile auf die bekannte Weise.

§. 253.

I. Blasen- und Nierensteine des Menschen.

Hier hat man Rücksicht zu nehmen auf Harnsäure und harnsaure Salze, Xanthin, Cystin, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, phosphorsauren Kalk, kohlensauren Kalk, Fett und Proteinverbindungen.

1) *Harnsteine* grösstentheils oder ganz aus *Harnsäure* bestehend, sind die häufigsten. Solche Steine sind meist hart, von rothbrauner, braungelber, selten weisser Farbe; ihre Oberfläche ist glatt, oder mit stumpfen Warzen besetzt, der Bruch krystallinisch, oder erdig. Der Durchschnitt zeigt dünne concentrische Schichten.

2) Harnsteine *nur* aus *harnsaurem* Ammoniak bestehend sind selten, gewöhnlich sind solche Steine Gemenge von harnsaurem Ammoniak mit freier Harnsäure und anderen harnsauren Salzen. Sie kommen meist bei Kindern vor. In ihren physicalischen Characteren kommen sie meist mit den eigentlichen Harnsäuresteinen überein.

3) *Harnsaure Salze mit feuerbeständiger Basis* sind bisher nur als Beimengungen von Steinen aus Harnsäure gefunden worden. Sie lassen sich von der freien Harnsäure durch kochendes Wasser trennen.

4) Steine aus *oxalsaurem* Kalk sind häufig. Sie sind gewöhnlich rund, meist aber mit einer Menge von Warzen besetzt (*Maulbeersteine*), sind dunkel, bräunlich gefärbt und ziemlich gross, — zuweilen aber kleiner, blässer und glatt: *Hanfsamensteine.*

5) Steine aus *phosphorsauren* Erden. Diese Steine haben eine weissliche Farbe, sind erdig, kreidig, bisweilen porös, zuweilen geschichtet und schalig.

6) Steine aus *Xanthin* sind sehr selten; ein von *Wöhler* untersuchter Stein war an der Oberfläche von hellbrauner, stellenweise von weisslicher Farbe, auf dem Bruche matt, bestand aus concentrischen Schichten, bekam durch Reiben Wachsglanz und hatte ungefähr dieselbe Härte wie die harnsauren Steine.

7) Steine aus *Cystin* sind ebenfalls selten. Sie haben eine gelbliche Farbe, eine glatte Oberfläche, auf dem Bruche ein krystallinisches Aussehen.

8) Steine aus *indifferenten organischen Stoffen* bestehend, sind bisher selten beobachtet. Ueber ihr äusseres Aussehen lässt sich nichts Characteristisches angeben.

Kieselerde ist in Steinen höchst selten beobachtet und immer nur in geringer Menge vorhanden. *Kohlensaurer Kalk* dagegen findet sich mit *kohlensaurer Magnesia* zuweilen in Harnsteinen neben anderen Bestandtheilen.

§. 254.

Quantitative Analyse der Harnsteine.

Hat man durch die qualitative Untersuchung die Bestandtheile eines Harnsteines kennen gelernt, so schreitet man zur quantitativen Analyse, wenn eine solche verlangt wird, oder ein bestimmtes Interesse darbietet.

Die dabei zu befolgende Methode ist in den allgemeinsten Grundzügen folgende:

Eine Parthie des Steines wird gepulvert, getrocknet (bei 120°) und gewogen. Man extrahirt vollständig mit Aether, welcher Fett und harzartige Materien auszieht, bringt die ätherischen Auszüge zur Trockne und wägt den Rückstand; er wird als Fett etc. in Rechnung gebracht.

Hierauf erschöpft man das Pulver mit Alcohol und bringt den alcoholischen Auszug zur Trockne. Der Rückstand wird gewogen und als Alcoholextract, je nach dem Resultate der qualitativen Untersuchung auch näher bezeichnet, in Rechnung gebracht.

Hat sich der Stein als einen hauptsächlich aus *Harnsäure* bestehenden ausgewiesen, so kocht man nun das rückständige Pulver zu wiederholten Malen mit Wasser aus; es werden dadurch

die harnsauren Salze entfernt. Man verdunstet die Lösung bis nahe zur Trockne, wodurch sich alle harnsauren Salze absetzen. Man zersetzt sie mit Salzsäure, sammelt die ausgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt. Im Filtrat finden sich die Basen an Salzsäure gebunden; man dampft ab und trennt die durch die qualitative Untersuchung nachgewiesenen Basen nach den Regeln der analytischen Chemie.

Das in Wasser Unlösliche wird nun mit verdünntem caustischem Kali behandelt und filtrirt. Im kalischen Filtrat wird die Harnsäure durch Essigsäure im grossen Ueberschuss gefällt; der Niederschlag gibt nach dem Auswaschen und Trocknen die freie Harnsäure. Die Auflösung wird im Wasserbade bis zum Verschwinden alles Essigsäuregeruches abgedampft und darauf in Wasser gelöst, wobei Albumin, Harnschleim u. dergl. ungelöst zurückbleiben.

Das in Kali Unlösliche wird auf phosphorsaure Kalkerde, Talkerde, oxalsaure Kalkerde, und Kieselerde untersucht.

Hat es sich durch die qualitative Untersuchung erwiesen, dass der Stein überwiegend aus *phosphorsauren Erden* besteht, so behandelt man ihn wie zuvor mit Aether, Alcohol und kochendem Wasser, und löst den Rückstand in Salzsäure. Die Auflösung wird mit Ammoniak vermischt, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, und darauf mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak vermischt, so lange als noch oxalsaurer Kalk niederfällt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und mit kaustischem Ammoniak versetzt: es fällt phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder. In der übrig bleibenden Flüssigkeit, sowie in den Niederschlägen sucht man nach, ob noch thierische Materien damit gemengt sind.

Besteht der Stein aus *oxalsaurem Kalk*, so behandelt man ihn, nach vorhergegangener Extraction mit Aether, Alcohol und Wasser, — mit kaustischem Kali, welches Harnsäure und thierische Stoffe auflöst, die man näher untersucht. Dann theilt man das Steinpulver; der eine Theil wird geglüht, die Erde in Salzsäure aufgelöst, die Kohlensäure durch Kochen weggeschafft und Ammoniak zugesetzt, um zu entdecken, ob ein phosphorsaures Erdsalz niedergeschlagen wird, welches man alsdann untersucht. Der andere Theil des Steinpulvers wird mit ganz wenig verdünnter Schwefelsäure digerirt und die Auflösung abgedampft. Hinterlässt sie einen sauren Syrup, so war Phosphorsäure vorhanden.

Steine aus *phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia* behandelt man so, wie die aus phosphorsauren Erden.

Steine aus *Cystin* löst man nach der Behandlung mit Aether, Alcohol und Wasser in kaustischem Ammoniak auf. Bleibt etwas ungelöst, so untersucht man es. Die Auflösung wird verdunstet und liefert bis zum letzten Tropfen krystallisirtes *Cystin.*

§. 255.

II. Gallensteine.

Man begreift unter diesem Namen alle Concretionen, die sich aus der Galle niederschlagen. Sie kommen vor in allen Theilen des Gallenapparates, am Häufigsten in der Gallenblase, zuweilen auch im Darmkanal.

Ihre chemischen Bestandtheile sind:

Cholestearin — Gallenfarbstoff — Gallensäuren — Schleim und Epithelium der Gallenblase und der Gallengänge, — Erdsalze, namentlich kohlensaurer Kalk, — Margarin und margarinsaure Salze.

Am Häufigsten ist ihr vorwiegender Bestandtheil Cholestearin, welches in wechselnden Verhältnissen gemengt ist mit dem Farbstoff der Galle. Zuweilen jedoch bestehen sie aus einem der beiden genannten Stoffe ganz allein. Ausserdem enthalten sie nicht selten coagulirten Gallenschleim, und sind mit Galle durchtränkt, die nach der Herausnahme der Concremente darin eintrocknet. Je nach den Bestandtheilen ist die Farbe der Gallensteine verschieden. Sie sind weiss und krystallinisch, gelb, braun, dunkelgrün Meistens sind sie spröde und leicht zu einem sich fettig anfühlenden Pulver zu verreiben. Ihre Form ist gewöhnlich rundlich; kommen aber, wie es oft der Fall ist, mehrere oder viele zusammen in einer Gallenblase vor, so sind sie durch das Aneinanderliegen mit Facetten versehen. Ihre Grösse schwankt zwischen der eines Taubeneies bis zu ganz kleinen Körnern.

§. 256.

Quantitative Analyse der Gallensteine.

Dieselbe lässt sich bei den Gallensteinen ganz gut mit der qualitativen Untersuchung vereinigen.

Man zerreibt die zu untersuchenden Gallensteine zu Pulver und zieht die darin eingetrocknete Galle mit Wasser aus. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, der nach dem Verdunsten Fett und Cholestearin zurücklässt, die durch Auflösen in Alcohol und Auskrystallisiren des Cholestearins geschieden werden. Man giesst die Alcohollösung von den Krystallen ab, wäscht diese mit ein wenig kaltem Alcohol von 0,83 und giesst diesen zu der Mutterlauge. Bei dem freiwilligen Verdunsten schiesst noch etwas mehr Cholestearin an, von dem die concentrirte Lösung abgegossen wird. Nach dem Eintrocknen bleiben so Fett und Fettsäuren zurück.

Was Aether von dem Gallensteinpulver nicht aufgelöst hat, wird zuerst mit kaltem Alcohol von 0,83 ausgezogen; der alcoholische Auszug wird verdunstet und als in Alcohol lösliche Bestandtheile der Galle (es kann Choloidinsäure, Cholalsäure und Dyslysin sein) in Rechnung gebracht, nachdem man wo möglich die Natur des Auszuges näher bestimmt hat.

Was von Alcohol nicht gelöst wurde, behandelt man darauf mit kohlensaurem Ammoniak, welches den Gallenblasenschleim auflöst, und das dabei Zurückbleibende mit kaustischem Kali, welches den Gallenschleim auflöst, den man daraus mit Essigsäure im Ueberschuss ausfällt. —

Gewisse Gallensteine geben sich bei der qualitativen Prüfung als nur aus einer Modification des Gallenfarbstoffs bestehend zu erkennen. Sie sind dunkelbraun, fast schwarz, zuweilen von höckeriger Oberfläche und erdigem Bruch.

§. 257.

III.

Die in den übrigen Flüssigkeiten und Organen vorkommenden Concremente: Prostata-, Speichel-, Nasen-, Bronchial-, Darmsteine etc. bestehen gewöhnlich aus einer nicht näher bestimmbaren thierischen Materie, verhärtetem Schleim, Epithelien, eiweissartigen Körpern etc. und aus phosphorsauren und kohlensauren Erden; zuweilen enthalten sie auch Fett.

Wegen ihrer verhältnissmässig einfachen Zusammensetzung ist daher auch ihre Untersuchung ziemlich einfach,

Man behandelt sie mit Aether, Alcohol und Wasser und glüht den Rückstand; der durch das Glühen verursachte Gewichtsverlust wird als unbestimmbare thierische Materie in Rechnung gebracht, kann aber durch Extraction einer andern Probe mit Kali noch näher untersucht werden. Den Glührückstand, welcher die Phosphate enthält, zerlegt man weiter nach den Regeln der analytischen Chemie, und wie weiter oben bei der Analyse der aus phosphorsauren Erden bestehenden Harnsteine angegeben ist.

X.

Analyse von Geweben und festweichen organisirten Materien.

§. 258.

Wir zählen hieher die verschiedenen Gewebe als solche, ganze Organe des lebenden Organismus, oder wenigstens Organtheile desselben, endlich histologisch organisirte, feste pathologische Neubildungen. Zunächst gehören hieher *Muskeln, Drüsen, Leber, Milz, Nieren, Lungen etc., Gehirn, pathologische Geschwülste.*

Wie qualitativ-chemische Untersuchungen dieser Objecte ausgeführt werden, ist im I. Th. §. 128. angegeben.

Die quantitative Analyse dieser Gebilde dagegen bietet begreiflichermassen nur sehr beschränktes Interesse. Denn die Chemie vermag hier wohl zu ermitteln, wie viel Fett, Eiweiss, Salze u. dgl. in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind; allein diese Ergebnisse haben wenig Werth, da wir dadurch nicht in den Stand gesetzt werden, ein Urtheil darüber zu schöpfen, welchen histologischen Elementen der Substanz diese einzelnen im Allgemeinen gefundenen Bestandtheile angehören. Leber, Gehirn, Lungen, Geschwülste etc. sind Gebilde, in welchen die verschiedenartigsten histologischen Elemente: Zellen der verschiedensten Art und Grösse, Kerne, Fasern, Fettzellgewebe, freie Fettkugeln, Gefässe, Nerven, Blut u. s. w. enthalten sind; überdiess ist die Menge dieser einzelnen in einem complicirten Organ vorhandenen Organtheile eine ungemein wechselnde, so z. B. ist ein und dasselbe Organ bald blutreich, bald blutarm, eine Geschwulst ist fettreich und eine andere wieder fettarm u. s. w. So lange es uns daher nicht gelingt, die Ergebnisse der chemischen Analyse solcher Gebilde in eine bestimmtere Beziehung zur histologisch-microscopischen Analyse zu bringen, haben solche chemische Analysen nur insoferne Werth, als sie eine bestimmte gestellte Frage beantworten, wie zum Beispiel, wenn vom Physio-Pathologen die Frage gestellt würde, ob der Wassergehalt der Organe unter bestimmten physiologischen und pathologischen Verhältnissen nach gewissen

Verhältnissen wechselt; ob die Menge der Fette, der Salze durch gewisse physiologische und pathologische Momente Veränderungen erleidet, und so fort.

Die allgemeinen Bestandtheile solcher Theile sind: Wasser, lösliches Eiweiss, Extractivstoffe, leimgebende Materien (Product: Glutin), Fett, unlösliche (organisirte) eiweissartige Körper, und anorganische Salze.

v. Bibra, der grosse Reihen solcher Untersuchungen mit Leber, Gehirn, Muskelfleisch und Geschwülsten angestellt hat, hat folgende Methode der quantitativen Analyse angegeben.

§. 259.

Man beginnt damit, die fragliche Substanz zuerst, wo diess nöthig ist, von den grösseren Gefässen, die sich herauspräpariren lassen, zu befreien, und verwendet wo möglich verschiedene Parthieen zur Untersuchung.

Ein Theil der Substanz wird nun so viel als möglich zerkleinert (fein zerhackt, wenn die Substanz fester, in einem Porzellanmörser zu einem feinen Brei zerrieben, wenn sie weicher ist), in drei Parthieen getheilt und zu den einzelnen Gewichtsbestimmungen verwendet.

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der feuerbeständigen Salze.*

Eine gewogene Menge der Substanz wird in einer tarirten Porzellanschale bei 100° so lange getrocknet, als noch ihr Gewicht abnimmt, und dann abermals gewogen; der Gewichtsverlust entspricht dem *Wasser*, der Rückstand den *festen* Stoffen überhaupt. Er wird in ein Porzellan-Glühschälchen gebracht, verbrannt, und die Asche gewogen. Ikr Gewicht entspricht den *feuerbeständigen Salzen*.

2. *Bestimmung des Fettgehaltes.*

Wenn man mit dem Material haushälterisch umzugehen gezwungen ist, so verwendet man zur Bestimmung des Fettes die in 1 getrocknete Parthie vor ihrer Einäscherung, digerirt sie mit Aether, dem etwas Alcohol zugesetzt ist, verdampft die ätherischen Auszüge und wägt ihren Rückstand; er entspricht dem Gewicht des Fettes. Hat man jedoch Material genug, so wird das Fett aus einer eigenen getrockneten Parthie bestimmt.

Zur Extraction solcher Substanzen mit Aether ist der in Fig. 1. abgebildete und dort näher beschriebene *Bibra'sche* Apparat sehr geeignet. Soll er zu quantitativen Fettbestimmungen Anwendung finden, so muss, um allen Verlust zu meiden, die getrocknete und zu entfettende Substanz, vorher passend zerkleinert, in Filtrirpapier, welches vorgängig entfettet worden, eingewickelt und so in die Röhre a. eingebracht werden, indem trotz der Baumwollepfröpfe leicht durch die Aetherdämpfe etwas der zu entfettenden Substanz mit in den Kolben A. übergerissen werden könnte. Man

setzt hierauf den Apparat in Thätigkeit, wiederholt die Operation des Entfettens so lange, als der Aether noch etwas aufnimmt, bringt dann die ätherischen im Kolben A. angesammelten Auszüge in ein steiles Becherglas, verdampft im Wasserbade und wägt den Rückstand. Er ist gleich den extrahirten Fetten.

3. *Bestimmung des löslichen Albumins.*

Eine gewogene Menge der zerkleinerten frischen Substanz wird frisch mit kaltem Wasser behandelt. Der erhaltene Auszug wird filtrirt, das Albumin durch Kochen coagulirt, das Coagulum auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Das Ausziehen mit Wasser muss so lange fortgesetzt werden, als eine Probe des Filtrats beim Kochen noch ein Coagulum absetzt.

4. *Bestimmung der extractiven Materien.*

Das Filtrat vom Eiweisscoagulum wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen.

5. *Bestimmung des Glutins.*

Die mit Wasser erschöpfte Substanz wird mit einer frischen Menge Wasser durch 18—24 Stunden gekocht, hierauf filtrirt und das zur Trockne gebrachte Filtrat als Glutin berechnet.

6. *Bestimmung der unlöslichen Proteinsubstanz.*

Zieht man die Summe des erhaltenen und auf 100 berechneten Fettes, löslichen Eiweisses, der Extractivstoffe und des Glutins ab von der ganzen Menge der festen Stoffe überhaupt, so erhält man die Menge der Proteinsubstanz.

XI.

Analyse der Exspirationsluft.

§. 260.

Die chemische Untersuchung der Ausathmungsluft bietet für den Arzt und Physiologen mannigfaches Interesse dar, indem sie mancherlei Anhaltspuncte zu geben vermag für die Beurtheilung der Energie des Stoffwechsels und das Verhältniss gewisser pathologischer Zustände zum Respirationsprocess.

Die Bestandtheile der Exspirationsluft sind Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff, wozu noch Wasserdampf, Spuren von Ammoniak, und geringe Mengen von Wasserstoff und Sumpfgas kommen. *(Regnault und Reiset.)*

Von der eingeathmeten Luft unterscheidet sich die ausgeathmete wesentlich durch grösseren Kohlensäure - und geringeren Sauerstoffgehalt, indem ein Theil des Sauerstoffs im Organismus zurückgehalten, und dafür eine gewisse Menge Kohlensäure ausgeschieden wird.

Eine genaue und vollständige Analyse der Ausathmungsluft kann nur nach einer der von *Bunsen* oder *Regnault* und *Reiset* ersonnenen und in §. 125. erwähnten Methoden ausgeführt werden.

Für den Arzt und Physiologen jedoch dürfte es in den meisten Fällen genügen, die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffs in der Ausathmungsluft kennen zu lernen, und allenfalls noch die Menge des Wasserdampfs.

Wie man das Ammoniak qualitativ nachweist, wurde bereits in §. 122. angegeben.

§. 261.

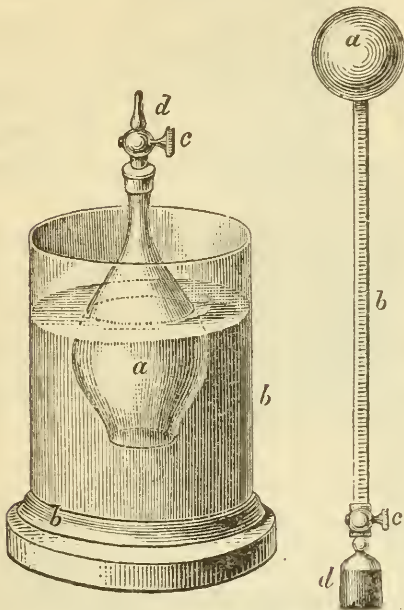
1. *Bestimmung der Kohlensäure.*

a) Durch Messung. Methode von *Vierordt.*

Zur Ansammlung der auszuathmenden Luft dient ein Ballon, s. Fig. 30. a., dessen Rauminhalt ermittelt sein muss (8000—10000 C. C.) und der in einen geräumigen mit Kochsalzlösung gefüllten Behälter b. gestellt wird. Der Ballon wird an beiden Enden enger und kann oben durch einen Hahn c. luftdicht geschlossen werden.

Auf dieses obere Ende wird, wenn der Ballon mit Kochsalzlösung vollständig gefüllt worden ist, ein kurzes, der Mundöffnung leicht anzupassendes Ansatzröhrchen d. geschraubt, durch welches man, nach geöffnetem Hahn, in den Ballon ausathmet, aus dessen unterem offenen Ende in dem Masse, als das Gas eintritt, die Kochsalzlösung verdrängt wird, wobei natürlich der Ballon in die Höhe steigt, und Sorge zu tragen ist, dass die Sperrflüssigkeit innerhalb und ausserhalb des Ballons beständig im Niveau stehe. Diese untere Oeffnung des Ballons muss nicht zu eng sein, um dem Austritt der Kochsalzlösung kein Hinderniss zu bieten.

Fig. 30.



Ist der Ballon mit Ausathmungsgas angefüllt, so wird ein Theil der in ihm befindlichen Luft behufs der Bestimmung der Kohlensäure in das *Anthrakometer* übergeleitet. Dieses besteht aus einer Kugel von Glas a. von 2442 C. C. Inhalt (oder einem annähernden jedoch genau ermittelten), die in eine 1½ Meter lange, gleichmässig weite, 228 C. C. haltende, genau graduirte Röhre b. ausläuft, welche durch einen Hahn c. luftdicht verschlossen, sowie auch auf das obere Ende des Ballons nach Entfernung des auf letzterem befindlichen Mundstücks angeschraubt werden kann. Das Anthrakometer wird mit Kochsalzlösung gefüllt, auf den mit Ausathmungsgas gefüllten Ballon geschraubt, so dass nach Oeffnung beider Hähne ein Theil der in dem Ballon befindlichen Luft in das Anthrakometer gelangt, während aus letzterem die Kochsalzlösung vollständig in den Ballon abfliesst. Damit das Abfliessen der Kochsalzlösung leicht erfolgt, darf der Durchmesser der Röhre des Anthrakometers nicht zu gering sein; der innere Durchmesser soll mindestens zwei Centimetres betragen.

Man schliesst nun beide Hähne, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dass die den Ballon jetzt zum Theil erfüllende Sperrflüssigkeit innerhalb und ausserhalb desselben genau auf gleicher Höhe steht; das Anthrakometer wird von dem Ballon abgeschraubt und an ersteres eine mit flüssigem Aetzkali gefüllte kleine Flasche d. von beliebigem, z. B. 250 C. C. betragendem Inhalt angeschraubt. Man öffnet den Hahn und bringt die Kalilösung mit der im Anthrakometer befindlichen ausgeathmeten Luft in innige Berührung, was am Besten durch Schütteln und Wenden geschieht. Nach einigen Minuten schraubt man, wenn die Kalilauge vollständig aus dem Anthrakometer abgelaufen ist, nach vorheriger Schliessung des Hahnes die Kaliflasche ab, taucht das Anthrakometer in ein ge-

hörig tiefes mit Wasser gefülltes Gefäss (wobei man sich hüten muss, den Apparat mit der blossen Hand anzufassen) und beobachtet nach Oeffnung des Hahnes die Höhe, bis zu welcher das Wasser in der Röhre aufsteigt, wobei das Wasser innerhalb und ausserhalb der Röhre genau im Niveau stehen muss. Eine Tabelle gibt die auf 100 Raumtheile berechnete Kohlensäuremenge an, die auch sonst leicht berechnet werden kann. Bei dem Ablesen muss auf den schädlichen Raum, sowie auf die während des Versuchs etwa eingetretenen Temperaturdifferenzen Rücksicht genommen werden.

Wenn man einen Spirometer nach *Hutchinson* (mit den Verbesserungen nach *J. Vogel*) zur Disposition hat, so lässt sich dieser ohne Schwierigkeit durch Anbringung einer Fassung und eines Hahnes am obern Boden und durch einige andere Modificationen so einrichten, dass er statt des Ballons a. verwendet werden kann. Das Verfahren bleibt dann im Uebrigen das Gleiche.

b) Durch Wägung. Methode von *Brunner* und *Valentin.*

Zum Recipienten des Ausathmungsgases dient hier eine Flasche, deren Rauminhalt genau ermittelt ist und 9—12,000 C. C. betragen mag. Diese Flasche ist mit einer Metallfassung versehen, in die zwei gutschliessende Metallhähne luftdicht eingepasst werden können. Fig. 31. A.

Bei der Aufsammlung der Ausathmungsluft verfährt man wie folgt: Die Flasche wird mit gesättigter Kochsalzlösung, die eine Temperatur von 37° C. besitzt, vollkommen gefüllt, sodann werden die beiden Hähne luftdicht eingepasst und geschlossen. Man bringt nun die Flasche umgestürzt auf ein mit einem passenden Ausschnitte versehenes Brett b-c. der Art, dass ein grosser Theil des Halses d. der Flasche unter gesättigte Salzlösung taucht, die in einer Art pneumatischen Wanne (aus Holz verfertigt) (e) befindlich ist und ebenfalls eine Temperatur von 37° C. haben muss. Nun werden unter Wasser die beiden Hähne abgenommen und in die eine Oeffnung eine Blechröhre (f) eingeführt, die mittelst einer Cautchoukröhre mit einer längeren Röhre (g) in Verbindung steht, an deren oberem Ende ein Schliessungshahn (k) und ein passendes Mundstück (i) von Blech, Horn oder dgl. angefügt ist. Die Röhre (f) muss ziemlich hoch in die Flasche A. hinaufreichen.

Ist Alles so vorbereitet, so lässt man durch das Mundstück (i) so lange in die Flasche ausathmen, bis alle Salzlösung aus selber durch die zweite Oeffnung in die Wanne abgeflossen und durch Ausathmungsluft ersetzt ist. Ist das Gefäss (e), die pneumatische Wanne, voll, so fliesst ein Theil des Salzwassers in das untergestellte Gefäss (h). — Man hat aber, um das Nachstürzen atmosphärischer Luft in die Flasche A. während des Einathmens des Individuums zu verhüten, nicht ausser Acht zu lassen, den am Mundstück befindlichen Hahn (k) nach vollendeter

Fig. 31.

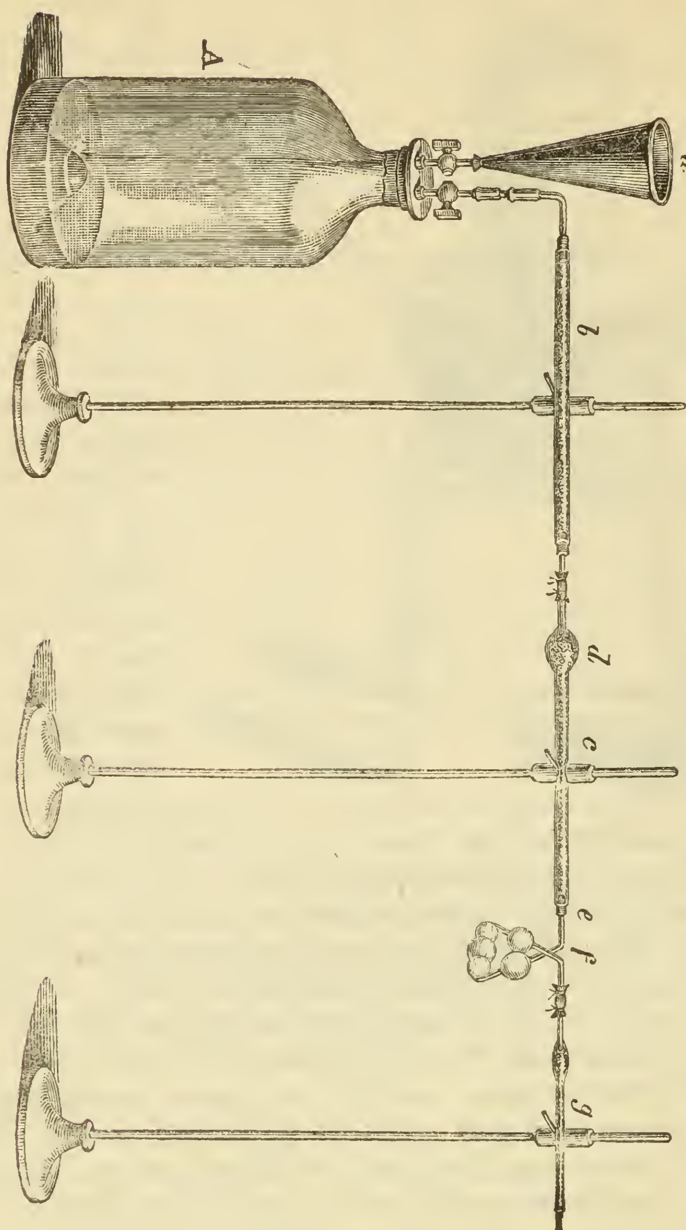


Exspiration sogleich zu schliessen und erst bei der nächstfolgenden wieder zu öffnen. Den ganzen Apparat zeigt Fig. 31.

Ist die Flasche mit Ausathmungsluft gefüllt, so schreitet man zur Bestimmung der Kohlensäure. Man entfernt die Röhre (f), führt die beiden Hähne unter Wasser ein, passt sie fest ein, schliesst sie und entfernt die Flasche aus der pneumatischen Wanne. Ist sie an einem passenden Orte aufgestellt, so schraubt man an den einen Hahn einen hohen Blechtrichter a. Fig. 32. und fügt an den andern dazu eingerichteten Hahn eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mittelst eines durchbohrten und gut verlackten Korks an eine weitere, ungefähr 40—50 Centimetres lange Glasröhre (b) angepasst wird, die mit Stücken von Bimsstein angefüllt ist, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet sind. An diese Röhre schliesst sich durch ein Cautchoukröhrchen das Kalk-Eudiometer (c) an. Es ist diess eine 25—30 Centimeter lange Röhre von 1—1½ Centimeter Durchmesser, welche an ihrem einen Ende verengt und dann zu einer Kugel bei d. aufgeblasen ist. In diese Röhre bringt man zuerst (an das Ende der Kugel) etwas Baumwolle, füllt sie dann mit gelöschtem Kalk, der durch Befeuchtung mit concentrirter Kalilösung zu Kügelchen geformt ist, jedoch so, dass die Luft gut durchstreichen kann, und vorne bei e. bringt man wieder etwas Baumwolle ein. Das so beschickte Kalkeudiometer wird auf einer feinziehenden Wage genau gewogen und dann mittelst Cautchouk an die Röhre b. luftdicht angefügt. An das Kalkeudiometer passt man mittelst eines gut schliessenden, durchbohrten und mit Stanniol überzogenen Korks einen mit nichtschäumender Kalilauge zur Hälfte gefüllten und genau gewogenen *Liebig'schen* Kugelapparat (f) und endlich an diesen durch ein Cautchoukröhrchen ein ebenfalls vorher gewogenes Chlorcalciumrohr (g).

Ist der ganze Apparat so aufgebaut, wie es Fig. 32. zeigt, so füllt man den Blechtrichter mit concentrirtem Salzwasser voll,

Fig. 32.



öffnet den Hahn, lässt etwas Salzwasser in die Flasche treten, öffnet nun vorsichtig auch den andern Hahn und treibt durch beständiges Aufgiessen von Salzwasser die in der Flasche A. befindliche Ausathmungsluft aus. Die durch das Salzwasser aus A. vertriebene Luft gelangt durch die Röhre b., wo sie ihr Wasser verliert, in das Kalkeudiometer und in den Kugelapparat, wo sie alle Kohlensäure abgibt, und entweicht endlich durch das Chlorcalciumrohr. Letzteres dient dazu, das aus dem Kugelapparat abdunstende Wasser aufzunehmen. Man muss die Luft nur sehr allmählich austreiben, was dadurch geschieht, dass man durch Regulirung des am Trichter befindlichen Hahns das Salzwasser in ganz

dünnem Strahle eintreten lässt. Wie die Gasblasen zu stürmisch in den Kugelapparat eintreten, ist der Strom des Salzwassers zu mässigen, indem sonst leicht Verlust an Kohlensäure stattfindet und selbst die im Kugelapparat befindliche Kalilauge in das Chlorcalciumrohr übersteigen kann, wodurch der Versuch unbrauchbar gemacht ist. Ist die Flasche A. mit Salzwasser angefüllt, sonach alle Ausathmungsluft ausgetrieben, so schliesst man die Hähne, nimmt den Apparat auseinander und wägt Kalkeudiometer, Kaliapparat und Chlorcalciumrohr. Die Gewichtszunahme dieser drei Apparate zusammengenommen ist gleich dem Gewicht der n der Ausathmungsluft vorhanden gewesenen Kohlensäure.

Man reducirt das Volumen des Ausathmungsgases auf Normalbarometerstand und Normaltemperatur, wozu natürlich erforderlich ist, dass man sich vor dem Versuch den Barometerstand notirt hat, und verwandelt die Gewichtstheile der Kohlensäure nach vorhandenen Tabellen in Raumtheile.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss aber, da die Sperrflüssigkeit 37° C. hat, auch die Spannung des Wasserdampfs in Rechnung gebracht werden. Wie diese verschiedenen Reductionen ausgeführt werden, ist in *Fresenius:* Anleitung zur quantitativen Analyse, Braunschweig bei Vieweg, 3te Aufl. 1853. umständlich angegeben, worauf hier verwiesen werden muss.

Die gefundenen Mengen Kohlensäure berechnet man auf 100 Raum- und 100 Gewichtstheile ausgeathmeter Luft.

§. 262.

2. *Bestimmung des Sauerstoffs.*

Durch Pyrogallussäure. Methode von *Liebig*.

Diese Methode gründet sich auf das ausserordentliche Absorptionsvermögen einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure für freies Sauerstoffgas.

Mittelst des in Fig. 31. abgebildeten Apparates wird die Exspirationsluft in der Flasche A. aufgesammelt. Ist die Flasche A. mit Exspirationsluft ganz oder zum Theile (was hier gleichgültig ist) gefüllt, so schliesst man die Hähne unter Wasser, nimmt die Flasche aus der Sperrflüssigkeit, stellt sie aufrecht, schraubt den Blechtrichter a. an, und fügt an die Fassung des zweiten Hahns eine Gasleitungsröhre, welche unter das Quecksilber der Quecksilberwanne reicht.

Man füllt nun eine in etwa 30 C. C. getheilte (jeder C. C. in 5 Th. getheilt) graduirte Eudiometerröhre mit Quecksilber, und bringt sie in die Quecksilberwanne über die Mündung der an die Flasche gepassten Gasleitungsröhre. Hierauf füllt man den Trichter a. voll Quecksilber, öffnet den damit correspondirenden Hahn und treibt auf diese Weise die Exspirationsluft in die graduirte Röhre.

Da die Gasleitungsröhre atmosphärische Luft enthält, so muss man den ersten Luftstrom entweichen lassen, und dann erst die graduirte Röhre über die Mündung der Gasleitungsröhre bringen.

Hat man auf diese Weise die Messröhre bis zu $^2/_3$ mit Exspirationsluft gefüllt, und das Luftvolumen genau abgelesen, so bringt man jetzt zu dieser Luft $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ ihres Volumens Kalilauge von 1,4 spec. Gew. (1 Th. trockenes Kalihydrat auf 2 Th. Wasser) mittelst einer gewöhnlichen Pipette mit gekrümmter Spitze. Durch rasches Auf- und Niederbewegen der Messröhre in dem Quecksilber wird die Kalilauge über die ganze innere Fläche der Röhre verbreitet, und wenn keine Volumensabnahme mehr zu bemerken ist, die Volumensabnahme abgelesen.

Sie entspricht, wenn die Luft vorher nicht getrocknet worden war, dem Volumen der Kohlensäure und des Wasserdampfs.

Hierauf bringt man in dieselbe Röhre zu der Kalilauge vermittelst einer zweiten Pipette eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 C. C. Wasser enthält, und zwar die Hälfte von dem Volumen der Kalilauge.

Man verfährt wie vorher bei der Bestimmung der Kohlensäure, d. h. man sucht durch Schütteln die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Oberfläche der Messröhre zu verbreiten, und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückgebliebenen Stickgases.

Durch die Mischung der Pyrogallussäure mit der Kalilauge wird diese verdünnt, und es entsteht ein Fehler durch die Verminderung ihrer Tension. Derselbe ist jedoch sehr unbedeutend, und überdiess leicht dadurch zu beseitigen, dass man nach Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäurelösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat einbringt, und die Auflösung desselben abwartet.

Anstatt der Pyrogallussäure kann man sich mit demselben Erfolge der Gallussäure bedienen. Nur erfolgt in diesem Falle die Absorption des Sauerstoffs viel langsamer.

Diese Methode kann leicht in der Weise vervollständigt werden, dass man durch sie der Mengen der Kohlensäure, des Sauerstoffs und desStickstoffs, also der drei wesentlichen Bestandtheile der Exspirationsluft mit für ärztliche und gewisse physiologische Zwecke vollkommen hinlänglicher Genauigkeit und zwar in so kurzer Zeit erhält, dass man im Laufe einer Stunde mehrere Analysen zu Ende führen kann.

Die einzige Vorbedingung ist, dass die Luft vorher getrocknet wurde, *wo dann die Volumensabnahme durch Kalilauge genau das Volumen der Kohlensäure, jene durch Pyrogallussäure jenes des Sauerstoffs anzeigt, und das rückständige Luftvolumen = dem Stickgase ist.*

Will man auf diese Weise die Analyse der trockenen Ausathmungsluft ausführen, so fügt man an den einen Hahn der Flasche

in welcher sich die Exspirationsluft befindet, eine rechtwinklich gebogene Glasröhre, an die vermittelst eines durchbohrten Korks eine Chlorcalciumröhre gefügt ist, an welche erst sich die Gasleitungsröhre anschliesst.

Der Apparat hat dann bis auf die Gasleitungsröhre die in Fig. 26. abgebildete Gestalt.

Das weitere Verfahren ist genau so, wie oben angegeben.

§. 263.

3. *Bestimmung des Wassers.*

Um das *innerhalb einer gewissen Zeit* mit den Exspirationsgasen aus dem Körper tretende Wasser zu bestimmen, bedient man sich folgender von *Valentin* angegebenen Methode. Das in Fig. 22. abgebildete von *Brunner* ersonnene Instrument dient zur Absorption des Wasserdampfes. Zu diesem Behufe bringt man in die kugelig aufgeblasenen Stellen geglühten vollkommen trockenen Asbest locker ein. Dann füllt man von dem Ende b. mittelst eines Trichters möglicht concentrirte Schwefelsäure so lange ein, bis der Asbest vollkommen durchtränkt ist, und die Säure die Umbiegungsstelle der Röhre bis auf einen kleinen Raum einnimmt.

Man verschliesst nun den so vorbereiteten Apparat, nach sorgfältiger Abtrocknung desselben an seinen beiden Mündungen durch Korke, hängt ihm an dem Drathe an dem Wagebalken einer fein ziehenden Wage auf, und bestimmt genau das Gewicht desselben. Hierauf entfernt man die Körke, athmet genau 1 Minute durch das Mundstück ein, und wägt hierauf den Apparat nach sorgfältigem Abtrocknen des Mundstücks wieder. Seine Gewichtszunahme ist = dem Gewichte des innerhalb 1 Minute durch die Exspiration ausgeschiedenen Wassers.

XII.

Analyse der Asche von Thiersubstanzen.

§. 264.

Die Methoden der Bereitung der Asche sind bereits §. 5., jene der qualitativen Aschenanalyse §. 115. genau beschrieben worden.

In Nachfolgendem soll eine zweckmässige Methode der *quantitativen Analyse* der Asche von Thiersubstanzen angegeben werden.

Wer übrigens eine quantitative Aschenanalyse ausführen will, muss im Besitze gründlicher Kenntnisse in der analytischen Chemie und mit den Manipulationen beim Trocknen, Wägen, Fällen, Glühen, Auswaschen der Niederschläge u. s. w. vertraut sein, sonst thut er besser, die Sache sein zu lassen.

Aus diesem Grunde geben wir nur die Grundzüge des Verfahrens an; für den in der practischen Chemie Bewanderten werden sie genügen, und demjenigen, der hie und da der Orientirung bedarf, empfehlen wir *H. Rose's Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Braunschweig*, 1851 *und C. R. Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Dritte Auflage, Braunschweig*, 1853.

Ein zweites Erforderniss zur genauen Ausführung quantitativer Aschenanalysen ist eine genügende Menge Asche. Es ist zweckmässig nicht eher an die Ausführung der Analyse zu gehen, als bis man sich eine grössere Menge möglichst kohlefreier Asche, *mindestens* 12—15 Grm. bereitet hat. Dieselbe wird fein zerrieben, innig gemischt, und in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt.

§. 265.

Ausführung der Analyse.

Sämmtliche Aschenbestandtheile bestimmt man in 3 verschiedenen Portionen, welche wir A., B. und C. nennen wollen.

A.

1. *Bestimmung der Kohlensäure.*

Eine abgewogene Menge Asche: etwa 2—3 Grm. bringt man in das Kölbchen A. des auf Fig. 28. abgebildeten alkalimetrischen Apparats, füllt das Kölbchen B. zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure, bringt in die Kugelröhre a. verdünnte Salpetersäure, und verhindert durch luftdichten Verschluss mittelst des Wachspfröpfchens b. das Ausfliessen der Säure, während die ausgezogene Spitze der Röhre nicht ganz bis zum Flüssigkeitsniveau reicht, bringt den ganzen Apparat, nachdem er zusammengestellt ist, auf die Wage, wägt genau, dreht dann die Röhre a. vorsichtig unter das Flüssigkeitsniveau in A., lüftet das Wachspfröpfchen und lässt auf diese Weise die Salpetersäure einfliessen. Nach beendigter Gasentwicklung stellt man A. in heisses Wasser, saugt die Kohlensäure aus dem Apparat, und bestimmt nach dem Erkalten und Abtrocknen den Gewichtsverlust. Er ist = der Kohlensäure.

B.

2. *Bestimmung des Chlors.*

Man wägt eine Parthie Asche, etwa 1 — 2 Grm. genau ab, zieht selbe mit heissem Wasser, das man mit etwas Salpetersäure angesäuert hat, aus, filtrirt, wäscht den Rückstand vollständig aus, und fällt aus dem mit den Waschwassern vereinigten sauren Filtrat das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd vollständig aus. Man lässt das gefällte Chlorsilber sich vollständig absetzen, bringt es dann mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln auf ein aschefreies Filter, oder auf ein Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, wäscht es anfänglich mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem destillirtem Wasser vollständig aus, trocknet es im Filter, schmilzt es nach Verbrennung des Filters und wägt. Aus dem so erhaltenen Chlorsilber berechnet man die Menge des Chlors.

C.

3. *Bestimmung der Kieselerde und der übrigen Bestandtheile.*

a) Bestimmung der Kieselerde, der Kohle und des Sandes.

Man übergiesst eine gewogene Menge Asche, etwa 4—5 Grm. in einem schief gehaltenen Kolben mit concentrirter Salzsäure, erhitzt gelinde bis alle Asche aufgeschlossen ist, verdampft das Ganze in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Sandbade noch etwas stärker, befeuchtet nach dem Erkalten die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit einer genügenden Menge Wasser zum beginnenden Sieden, und filtrirt durch ein bei 100° getrocknetes und genau gewogenes starkes Filter. Man wäscht den Rückstand auf dem Filter sorgfältig aus, trocknet ihn im Filter, bringt seinen Inhalt in eine Platinschale, und behandelt ihn

daselbst 1/2 Stunde lang mit kochender kieselsäurefreier verdünnter Kalilauge. Man filtrirt durch dasselbe Filter, wäscht das Ungelöste gut aus, trocknet es im Filter so lange bei 100° als noch Gewichtsverlust sattfindet, wägt, und hat dann nach Abzug des Gewichtes des Filters, das der *Kohle* und des *Sandes*.

Das Filtrat übersättigt man mit Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt etwas stärker, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu, kocht, filtrirt durch ein aschefreies Filter, wäscht den etwa vorhandenen Rückstand: Kieselsäure, wenn seine Menge bestimmbar ist, vollständig aus, trocknet im Filter, verbrennt, glüht und wägt: *Kieselsäure.*

Die von der Kieselerde, der Kohle und dem Sande abfiltrirte salzsaure Lösung der Asche, mit den Waschwassern vereinigt, mischt man innig, und theilt sie dem Volumen oder Gewichte nach in drei oder zweckmässiger in vier Theile. Wir wollen sie a., b., c. und d. nennen.

In a. bestimmt man das phosphorsaure Eisenoxyd, etwa vorhandene überschüssige Phosphorsäure, die alkalischen Erden, und etwa vorhandenes und wägbares Mangan.

In b. die Schwefelsäure.

In c. die Alkalien.

d. dient als Reserve für den Fall des Misslingens einer oder der anderen Bestimmung.

b) Bestimmung des phosphorsauren Eisenoyxds, der Phosphorsäure und der alkalischen Erden.

Man versetzt die Flüssigkeit a. mit Ammoniak bis der entstehende Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, fügt hierauf essigsaures Natron und freie Essigsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Der Niederschlag: *phosphorsaures Eisenoxyd* wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als phosphorsaures Eisenoxyd in Rechnung gebracht.

Das mit den Waschwassern vereinigte durch Essigsäure saure Filtrat fällt man mit neutralem oxalsaurem Kali, filtrirt nach 12stündigem Stehen den Niederschlag: oxalsauren Kalk ab, wäscht aus, trocknet, verwandelt durch Glühen in *kohlensauren Kalk* und wägt. Aus dem Gewichte des kohlensauren Kalks wird der *Kalk* berechnet.

Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte und mit den Waschwassern vereinigte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, wodurch *alle Bittererde* und *ein Theil der Phosphorsäure* gefällt wird. Der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde wird nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen auf die bekannte Art durch Glühen in phosphorsaure Bittererde verwandelt, und daraus die *Bittererde* und ein Theil der *Phosphorsäure* berechnet.

Im Filtrat fällt man die etwa noch vorhandene Phosphorsäure

durch schwefelsaure Magnesia, nöthigenfalls unter Zusatz von Ammoniak, und behandelt den Niederschlag wie oben. Aus dem Gewichte der erhaltenen pyrophosphorsauren Bittererde berechnet man die Phosphorsäure. Diese zur obigen addirt gibt die Gesammtmenge der nicht an Eisenoxyd gebundenen *Phosphorsäure.*

Bei Aschen, welche ärmer an Phosphorsäure sind, bleibt nach diesem Verfahren, entweder ein Theil oder alle Bittererde in Auflösung; man bestimmt diesen gelöst gebliebenen Theil durch Fällung mit phosphorsaurem Natron.

Die Menge des *Mangans* ist in der Regel nicht bestimmbar. Sollte sie es sein, so fügt man zu der von dem phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit ein bestimmtes Volum einer möglichst neutralen Lösung von Eisenchlorid (von bekannten Gehalt an Oxyd) und erhitzt zum Sieden. Aus dem Gewicht des mit heissem Wasser ausgewaschenen und geglühten Niederschlags erfährt man das der Phosphorsäure, indem man das zugesetzte Eisenoxyd abzieht, und die Phosphorsäure hinzurechnet, welche als phosphorsaures Eisenoxyd vorhanden war. In dem Filtrate hat man Mangan, Kalk und Bittererde als Chlormetalle, fällt das Mangan unter Zusatz von Salmiak durch Schwefelammonium als Schwefelmangan, und trennt im Filtrat Kalk und Magnesia auf die bekannte Weise.

c) Bestimmung der Schwefelsäure.

Man fällt die Flüssigkeit b. mit Chlorbaryum, lässt vollständig absetzen, bringt den Niederschlag mit heisser verdünnter Salmiaklösung auf ein kleines aschefreies Filter, lässt abtropfen, wäscht anfänglich mit heisser Salmiaklösung, dann mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet, glüht und wägt. Aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt berechnet man die Menge der *Schwefelsäure.*

d) Bestimmung der Alkalien.

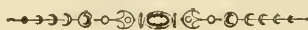
Die Flüssigkeit c. versetzt man mit Oxalsäure, dann mit Ammoniak — und wenn noch Bittererde in Auflösung ist, auch mit phosphorsaurem Ammoniak. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Verjagung des Ammoniaks etwas verdampft, und noch heiss mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Den Ueberschuss des zugesetzten Bleisalzes entfernt man ohne zu filtriren mit kohlensaurem Ammoniak und etwas freiem Ammoniak. Das Filtrat wird verdampft, die Ammoniaksalze durch gelindes Glühen verjagt, der Rückstand mit heissem Wasser vollständig ausgezogen, filtrirt, verdampft und die *Chlorakalien* gewogen.

Zur Trennung von *Kali* und *Natron* löst man den Rückstand in wenig Wasser, fügt Platinchlorid im Uebersshusse zu, verdampft im Wasserbad zur Trockne und behandelt mit Alcohol, welcher das *Kaliumplatinchlorid* zurücklässt. Es wird auf einem bei

100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Filters erhält man die Menge des Kaliumplatinchlorids, und aus diesem durch Berechnung die des Chlorkaliums; wird dieses vom Gesammtgewicht der Chloralkalien abgezogen, so erhält man als Differenz die Menge des Chlornatriums. Hieraus berechnet man weiter Kali und Natron.

Diese Methode ist die von *Will* und *Fresenius* angegebene und bei zahlreichen unter ihrer Leitung ausgeführten Aschenanalysen befolgte.

In Bezug auf die Berechnung und Darstellung der Resultate verweisen wir auf die bereits mehrfach citirte Anleit. zur quant. chem. Analyse von *Fresenius*.



Alphabetisches Sachregister.

Druck der Sebald'schen Officin in Nürnberg.

